

## DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XXXVII.

**I. Ueber die elliptische Polarisation des an  
Kalkspath reflectirten Lichtes;  
von Karl E. Franz Schmidt.**

(Habilitationsschrift.)

Die elliptische Polarisation des an durchsichtigen Medien reflectirten Lichtes ist vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Die von Fresnel, Neumann, MacCullagh begründeten theoretischen Betrachtungen ergaben diese elliptische Polarisation nicht, indem sie auf der Annahme eines plötzlichen Ueberganges des Lichtes vom ersten in das zweite Medium basiren.

Man hat versucht, die Erscheinung der elliptischen Polarisation zurückzuführen auf die Wirkung einer künstlichen oder einer natürlichen Grenzschicht, oder endlich auf die Wirkung beider.

Unter einer künstlichen Oberflächenschicht versteht man eine durch Politur oder Berührung mit Flüssigkeiten (Wasserhaut)<sup>1)</sup> dem Spiegel mitgetheilte Schicht. Die natürliche Oberflächenschicht ist dadurch bedingt, dass der Gleichgewichtszustand der in ihr liegenden Molecüle anderen Bedingungen unterliegt, als es bei den im Inneren der Substanz befindlichen der Fall ist. Die Existenz einer solchen Schicht kann kaum bezweifelt werden, über ihre Wirkungsweise haben wir eine klare Vorstellung nicht. Hr. Zech<sup>2)</sup>, der sie vielleicht zuerst zur Erklärung der elliptischen Polarisation benutzte, konnte aus ihr nicht das Jamin'sche Resultat ableiten, dass der Brechungsexponent 1,46 die Grenze zwischen Körpern mit positiver und negativer Reflexion bilde. Hr. Lorenz<sup>3)</sup> dagegen zeigte nicht nur, dass die Annahme

1) Vgl. darüber Warburg u. Ihmori, Wied. Ann. **27**. p. 481. 1886.

2) Zech, Pogg. Ann. **109**. p. 60. 1860.

3) L. Lorenz, Pogg. Ann. **111**. p. 460. 1860. Vgl. auch Voigt, Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXXVII.

einer solchen Schicht die elliptische Polarisation in der Nähe des Polarisationswinkels ergebe, sondern dass auch ein Brechungsindex existire, der einen solchen Grenzfall nothwendig macht.

Die durch Politur hervorgerufenen secundären elliptischen Polarisationserscheinungen haben für uns nur insofern Interesse, als wir ihr Vorhandensein constatiren und ihre Entfernung anstreben. Um die durch die natürliche Schicht hervorgerufene elliptische Polarisation zu erklären, müssen wir uns bestimmte Vorstellungen über die Schicht machen. Hierbei werden wir uns von den durch die Versuche erhaltenen Resultaten leiten lassen.

Ueber die elliptische Polarisation des Lichtes bei Reflexion an isotropen Substanzen liegen bis jetzt als ausgedehnteste Untersuchungen die seitens Jamin<sup>1)</sup> vor. Seine Resultate sind jedenfalls noch durch das Polirmittel beeinflusst. Hr. Wernicke<sup>2)</sup> hat durch seine Versuche gezeigt, dass das Polirmittel den Polarisationswinkel bis zu 2° verschieben kann und den Bereich der elliptischen Polarisation verkleinert.

Jamin entdeckte durch seine Versuche nicht nur die elliptische Polarisation des reflectirten Lichtes, sondern er fand auch das wichtige Gesetz: *Mit abnehmendem Brechungsindex nimmt die Intensität der senkrecht zur Einfallsebene polarisirten Componente bei Reflexion unter dem Polarisationswinkel ab, ebenso der Winkelbereich der elliptischen Polarisation.*

Wenngleich bei seinen Versuchen das Polirmittel noch von Einfluss gewesen ist, werden wir doch in Anbetracht der Wernicke'schen Versuche jenes Gesetz als richtig anerkennen, umsomehr, als sich unter den von ihm untersuchten Körpern auch der Diamant befindet, der, in seinem

---

Wied. Ann. 23. p. 121. 1884; 31. p. 327. 1887. 32. p. 526. 1887. In dieser letzten Note weist Hr. Voigt auf den Zusammenhang der Brechungsexponenten dieser Schicht mit den Erscheinungen hin: „eine Oberflächenschicht gibt positive Reflexion, wenn sie hinsichtlich ihrer optischen Dichte zwischen denjenigen der benachbarten Medien liegt, im anderen Falle negative.“

1) Jamin, Ann. de chim. et de phys. (3) 29. p. 269. 1850.

2) Wernicke, Wied. Ann. 30. p. 452. 1887.

eigenen Staube geschliffen, solchen Einflüssen kaum unterliegt; dieser zeigt bei dem hohen Werthe seines Brechungsindex einen beträchtlichen Winkelraum, in dem elliptische Polarisation beobachtet wird.

Die unten beschriebenen Versuche an Kalkspath liefern eine Erweiterung dieser Jamin'schen Versuche an durchsichtigen isotropen Substanzen auf anisotrope durchsichtige Medien. Die bisher bekannten Beobachtungen von Jamin und Hrn. Ritter<sup>1)</sup> sind für sehr specielle Orientirungen der optischen Axe gegen die Einfallsebene angestellt, in denen die anisotropen Substanzen einen wesentlichen Unterschied gegen die isotropen Medien nicht mehr zeigen. Für jene allgemeineren Lagen hat Hr. Volkmann<sup>2)</sup> durch theoretische Ueberlegungen auf interessante Gesichtspunkte hingewiesen.

*Das Hauptinteresse der Versuche liegt aber darin, dass sie unsere Vorstellungen über die natürlichen Grenzschichten weiter zu fördern sehr geeignet erscheinen.*

Gerade der Kalkspath bietet uns hierzu die beste Gelegenheit, weil wir durch Spaltung befriedigend reflectirende Flächen erhalten und so an dieser Substanz die durch Politur hervorgerufenen Einflüsse ganz eliminiren können, besonders aber deshalb, weil wir bei Spiegelung an derselben Fläche durch verschiedene Wahl der Hauptschnittazimuthe der gebrochenen Welle Indexwerthe ertheilen können, die zwischen den beträchtlichen Grenzen 1,49 und 1,656 schwanken.

Im Folgenden habe ich stets unter Benutzung uniradialer Azimuthe zunächst für verschiedene Azimuthe des Hauptschnittes die Haupteinfallswinkel bestimmt; dann für eine Reihe von Azimuthen und an verschiedenen gegen die optische Axe geneigten Flächen mit dem Compensator von Babinet den Gang der elliptischen Polarisation beobachtet und gemessen.

Unter uniradialen Azimuthen versteht man bekanntlich Azimuthe des einfallenden Lichtes, für welche im Krystall nur die ordinäre oder nur die extraordinäre Welle zu Stande kommt.

1) Ritter, Wied. Ann. 36. p. 236. 1889 (Platten parallel der optischen Axe, letztere parallel und senkrecht zur Einfallsebene; Jamin, Platten senkrecht zur optischen Axe.

2) Volkmann, Wied. Ann. 34. p. 719. 1888.

Die Bezeichnung Haupteinfallswinkel findet sich bei Jamin <sup>1)</sup> und in den von Hrn. Dorn herausgegebenen „Vorlesungen über theoretische Optik“ von F. Neumann. <sup>2)</sup>

Für den von Brewster <sup>3)</sup> an Metallen entdeckten „Winkel des Polarisationsmaximums“ zeigt das Licht nach der Einfallsebene ein Maximum von Polarisation, und die senkrecht zur Einfallsebene polarisirte Componente ist gegen die parallele um  $\frac{1}{4}\lambda$  verschoben. Gleiche Eigenschaften zeigt für isotrope Substanzen der Polarisationswinkel, und Jamin schlug daher für diesen den Namen „Winkel des Polarisationsmaximums“ oder „Haupteinfallswinkel“ vor.

Für krystallinische Medien hat Hr. F. Neumann <sup>4)</sup> den Polarisationswinkel folgendermassen definirt: Natürliches Licht unter dem Polarisationswinkel reflectirt, zeigt vollständige Polarisation. Im Anschluss an die bei isotropen Medien gemachte Erfahrung, dass das unter dem Polarisationswinkel reflectirte Licht nur ein Maximum von Polarisation aufweist, hat Hr. Volkmann <sup>5)</sup> die Definition für krystallinische Medien dahin modificirt: das an krystallinischen Medien unter dem Polarisationswinkel reflectirte Licht zeigt ein Maximum von Polarisation.

Dieser Winkel ist durch eine aus Neumann's (MacCullagh's) Theorie folgende Formel bestimmt und die Uebereinstimmung mit der Erfahrung durch Seebeck <sup>6)</sup> nachgewiesen.

Hr. Volkmann <sup>7)</sup> hat darauf hingewiesen, dass von diesem Winkel zwei andere zu unterscheiden sind, bei welchen die Phasendifferenz der beiden Componenten bei Anwendung uniradialer Azimuthe  $\frac{1}{4}\lambda$  beträgt. Diese Winkel bieten nach der Theorie und den Beobachtungen eine vollständige Analogie mit dem für isotrope Medien definirten

1) Jamin, Ann. de chim. et de phys. (3) 29. p. 269. 1850, auch Pogg. Ann. Ergbd. 3. p. 269. 1853.

2) Neumann-Dorn, Vorles. üb. theoret. Optik. p. 302.

3) Brewster, Pogg. Ann. 21. p. 273. 1831; Phil. Mag. 2. p. 287. 1830.

4) Neumann, Abhandl. der Berl. Acad. 1835. p. 33.

5) Volkmann, Wied. Ann. 34. p. 725. 1888 (im allgemeinen ist das Licht elliptisch polarisirt, wenn es unter diesem Winkel reflectirt wird).

6) Seebeck, Pogg. Ann. 21. p. 290. 1831.

7) Volkmann, l. c. p. 725.



Haupteinfallswinkel dar, und wir werden dieselben daher passend ebenfalls als „Haupteinfallswinkel“ bezeichnen, damit wird eine früher von mir gegebene Definition<sup>1)</sup> dieses Winkels als Polarisationswinkel hinfällig.

Die unten mitgetheilten Beobachtungen wurden theilweise an frisch hergestellten natürlichen Spaltflächen gemacht, theilweise an künstlich angeschliffenen Flächen.

Erstere sind von jeder Verunreinigung frei und geben daher die Erscheinung ohne jeden Fehler. Allerdings sind bei diesen die Interferenzstreifen im Compensator nicht scharf und daher die Beobachtungen oft recht erschwert. Meist gelang es erst nach langem Probiren Flächen zu erhalten, die von faserigen Bezügen frei sind; es konnte meist nur ein kleiner Theil der Fläche benutzt werden, während der andere abgeblendet werden musste.

Die polirten Flächen wurden nach Wernicke<sup>2)</sup> mit Gelatine behandelt und die Abzüge so oft wiederholt, bis für die ordentliche Welle die  $tg$  des Haupteinfallswinkels  $= n_0$  (1,656) war. Es war meist ein wiederholtes Abziehen nöthig, da die Gelatine<sup>3)</sup> sehr mit Zuckerlösung verdünnt werden musste, um die Spiegelfläche nicht beim Abziehen der Schicht durch Herausreissen grösserer Stücke zu vernichten.

#### I. Bestimmung der Haupteinfallswinkel.

Die Messung der elliptischen Polarisation mit Hülfe des Babinet'schen Compensators ist, wie ich weiter unten ausführen will, nur für wenige Azimuthe des Hauptschnittes möglich. Um aber wenigstens die Lage der Winkelbereiche der elliptischen Polarisation für die verschiedensten Azimuthe kennen zu lernen, habe ich nach einer anderen Methode die Haupteinfallswinkel bestimmt, um die sich jene Gebiete herumlageren; dieselbe ist auf jedes Azimuth des Hauptschnittes anwendbar.

Zugleich geben diese Messungen die Mittel, die Theorie

1) K. Schmidt, Wied. Ann. 29. p. 437. 1886.

2) Wernike, Wied. Ann. 30. p. 462. 1887.

3) Die benutzte Lösung war stark eingekochte Gelatine, von der ca. 4 Gewichtstheile mit 5 Theilen einer Zuckerlösung zusammengegossen waren. Letztere enthielt 1 g Rohrzucker auf ca. 20 g Wasser.

mit der Erfahrung zu vergleichen, was nach dieser Richtung bisher nicht geschehen ist.

Die Versuchsanordnung war folgende. Auf den Spalt des Collimatorrohres fiel Kreidelicht von sehr hoher Intensität; die Kreide wurde in einer Gebläselampe zur Weissgluth erhitzt. Vor dem Objectiv des Collimators befand sich ein Nicol mit geraden Endflächen. Das reflectirte Licht durchsetzte ein zweites Nicol, dessen Polarisationssebene senkrecht zur Einfallsebene stand, und gelangte so in das auf den Spalt accommodirte Beobachtungsrohr.

Der Winkel, für den das reflectirte Licht ein Minimum ist, wurde in der Weise festgestellt, dass ich zu beiden Seiten desselben diejenigen Winkel bestimmte, für welche das Licht wieder heller wurde; der Halbirungswinkel des Raumes wurde als gesuchter Winkel angenommen. Dieses Verfahren liess hinreichende Genauigkeit der Einstellung zu. Allerdings konnte bei manchen Azimuthen des Hauptschnittes der Haupteinfallswinkels nicht so genau bestimmt werden wie bei anderen Lagen, oder wie es bei den durch Interpolation der Messungen am Compensator von Babinet bestimmten Werthen der Fall war. Es ist dies in der geringen Intensität der auffallenden, senkrecht zur Einfallsebene polarisirten Componente begründet. Die Einstellungen waren nur auf diese Weise möglich, da das Licht auf einem grösseren Winkelraum für das Auge gleichmässig dunkel blieb.

Das einfallende Licht war stets im uniradialen Azimuth polarisirt. Die Einstellung geschah bei den Spaltflächen, die parallele Grenzen haben, in der Weise, dass ich durch ein zweites Nicol hinter der Fläche das durch den Krystall gegangene Licht betrachtete. Die Nicols wurden dann so lange gedreht, bis Dunkelheit eintrat. Ob das Azimuth zur ordentlichen oder ausserordentlichen Welle gehörte, konnte aus der Lage des Hauptschnittes durch einfache Ueberlegung gefunden werden.

Die Einstellung der uniradialen Azimuthe lässt sich bei intensiver Beleuchtung mit sehr grosser Schärfe ausführen; die abgelesenen Winkelwerthe stimmten stets bis auf wenige Minuten überein.

2) Neumann, l. c. p. 28.

Hierin bedeutet:

$\varphi''$  den Brechungswinkel der extraordinären Welle,  
 $\Phi$ ,  $\omega$  und  $\psi$  haben die gleiche Bedeutung wie oben.

Die Uebereinstimmung der Theorie mit der Erfahrung ist vollständig, die Abweichungen liegen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler.

## II. Messung der Phasendifferenz.

Die Messung der Phasendifferenzen der senkrecht zur Einfallsebene polarisirten Componente gegen die Parallele geschah mit Hülfe des Streifencompensators von Babinet.

Derselbe gehört zu einem von Fuess gebauten Spectrometer, welches unserem Institut von Hrn. Prof. Branco in entgegenkommenster Weise überlassen war.

Der Compensator wurde sammt einem Nicol an Stelle des Beobachtungsrohres eingesetzt; die Anwendung von Linsen wurde in diesem Theile des Apparates vermieden. Die Einfallswinkel wurden in folgender Weise bestimmt. Zunächst wurde mit Hülfe des auf den Spalt accommodirten Beobachtungsrohres die Spiegelfläche justirt und auf einen bestimmten Einfallswinkel eingestellt. Dann wurde das Fadenkreuz eines mit dem Fussgestell des Spectrometers festverbundenen Mikroskopes auf einen Strich des mit dem Prismatisch zugleich drehbaren Kreises eingestellt. In dieser Stellung blieb das Fadenkreuz stehen und wurden mit Hülfe dieser festen Marke die Drehungen des Prismatisches verfolgt. Die angegebenen  $\angle$  sind auf 30'' genau.

Der Compensator wurde für den Einfallswinkel, bei dem die erste Beobachtung gemacht wurde, so eingestellt, dass das reflectirte Licht das Gesichtsfeld möglichst gleichmässig erleuchtete. Dann wurde mit Hülfe des Theilkreises und der mit dem Fernrohrarme (an dem der Compensator befestigt war) fest verbundenen Lupe dafür gesorgt, dass der Compensator stets genau um den doppelten Winkel weiter geführt wurde, um den die Spiegelfläche gedreht war. Auf diese Weise fiel das Licht stets unter demselben Winkel auf die Quarzplatten. Dies ist für eine genaue Einstellung durchaus nothwendig. Fällt nämlich das Licht unter verschiedenen Winkeln auf die Platten, so ändert sich damit die Lage

des Streifens.<sup>1)</sup> So ergab eine Drehung des Compensators um 55' um die Axe des Spectralapparates eine Aenderung der Streifenlage um 61 Trommeltheile = 0,027  $\lambda$ .

Es musste in Folge dessen auch bei jeder Beobachtungsreihe der Nullpunkt im Compensator neu bestimmt werden. Ich liess hierzu Licht auf den Compensator fallen, das unter Winkeln reflectirt wurde, bei denen eine Phasendifferenz nicht mehr stattfindet. Das einfallende Licht war zu allen diesen Versuchen Sonnenlicht, das durch ein rothes Glas homogen gefärbt wurde.

Die Beobachtungen der Phasendifferenz mit dem Compensator ist an ziemlich enge Grenzen gebunden. Man muss durch passende Wahl des Azimuths im einfallenden Lichte dafür sorgen, dass die senkrecht zur Einfallsebene polarisirte Componente sehr beträchtlich ist<sup>2)</sup>, damit ihre Intensität in dem unter dem Haupteinfallswinkel reflectirten Lichte vergleichbar bleibt mit der parallel zur Einfallsebene polarisirten Componente; nur so kommen Interferenzstreifen zu Stande. Damit ist die Wahl der Azimuthe des Hauptschnittes sehr beschränkt. Ich konnte daher nur für wenige Lagen des Hauptschnittes den Gang der elliptischen Polarisation messend verfolgen.

Zunächst untersuchte ich, ob ganz frisch gespaltene Spiegelflächen von Kalkspath eine Aenderung der elliptischen Polarisation des reflectirten Lichtes zeigen, wenn sie längere Zeit dem Einfluss der Luft ausgesetzt sind.

Die Einstellungen waren sehr schwierig, da wegen der mangelhaft reflectirenden Flächen meist verwaschene Streifen beobachtet wurden. Der Krystall wurde auf einen Krystallträger gegen ein winkelig gebogenes starkes Blech ge-

1) Es scheint mir hierdurch eine Beobachtung des Hrn. Drude (Wied. Ann. 34. p. 494. 1888) erklärt zu sein; derselbe fand bei Bestimmung der Constanten am Compensator, dass der Nullpunkt in seinem Instrumente sich mit der Stellung von Analysator und Polarisator änderte. Die Nicols lenken gewöhnlich das Licht um mehrere Minuten ab. 10' Minuten Aenderung gibt bei dem von mir benutzten Instrumente schon 0,005  $\lambda$ . Die von Hrn. Drude beobachteten Aenderungen von ca. 0,002  $\lambda$  lassen sich somit leicht durch geringe prismatische Gestalt der Nicols erklären.

2) Durch dieses Verfahren gelang es bekanntlich Jamin zum ersten mal, die elliptische Polarisation an durchsichtigen Medien nachzuweisen.

drückt. Nachdem das uniradiale Azimuth eingestellt und ein Einfallswinkel gewählt war, für den die Phasenänderung einen beträchtlichen Werth hat, wurde an dem Krystall eine frische Fläche abgespalten und ca.  $\frac{1}{2}$ –1 Min. nach der Spaltung die erste Einstellung gemacht; dieser folgten binnen 2–3 Min. drei andere, und aus diesen vier Beobachtungen wurde das Mittel genommen. Dieses wurde mit dem nach einer halben Stunde aus vier Beobachtungen erhaltenen Mittel verglichen. *Beide Werthe weichen nur innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler voneinander ab.* Mittel I–II = 0,0025  $\lambda$ .

Ich theile einige Werthe mit:

Natürliche Spaltfläche, extraordinäre Welle. Azimuth des Hauptschnittes  $15^\circ$ . Einfallswinkel  $\varphi$  (nahe dem Haupteinfallswinkel) =  $57,2^\circ$ .

Einstellungen am Compensator Mittel I: 54,54

" " " " II: 54,56

Natürliche Spaltfläche. Ordentliche Welle.

1)  $\varphi = 59^\circ 6'$  (Haupteinfallswinkel =  $58,9^\circ$ ).

Mittel <sup>1)</sup> I: 51,765  $\Delta^2) = 0,26 \lambda$ .

" II: 51,822

2)  $\varphi = 58^\circ 30'$ :

Mittel I: 44,985  $\Delta = 0,16 \lambda$ .

" II: 44,936

Diese Versuche zeigen also, *dass eine Aenderung der Phase mit der Zeit nicht beobachtet wird und dass auch bei frischen Spaltflächen sich das Gebiet der elliptischen Polarisation über mehrere Grade erstreckt.*

Ich habe dann an verschiedenen Spiegeln isländischen Spathes die elliptische Polarisation gemessen und theile in den Tabellen die erhaltenen Resultate mit. Auch an zwei anderen Präparaten nicht isländischen Spathes, bei denen

1) Zur Beurtheilung der Genauigkeit der Messungen theile ich für  $\varphi = 59^\circ 6'$  sämtliche Einstellungen mit:

Mittel I:	51,850	51,825	Mittel II:	51,852	51,872
	51,568	51,816		51,909	51,656

Der Verzögerung  $\lambda$  entsprechen 22,196 Touren am Compensator.

2)  $\Delta$  ist der durch Interpolation aus Tab. III p. 363 gefundene Werth der Phasendifferenz für den betreffenden Winkel.

die natürlichen Flächen nicht den Spaltflächen parallel waren, beobachtete ich den Gang der Phasendifferenz.

a) Versuche an isländischem Spath. In den ersten vier Tabellen sind die Messungen der Phasendifferenzen an derselben Spaltfläche enthalten; in der letzten sind die gleichen Messungen an einer parallel der optischen Axe geschliffenen Fläche mitgetheilt.

Tabelle II.<sup>1)</sup> (Ordentliche Welle.)  
Spaltfläche  $\psi = 45^\circ 23'$ .  $\omega = 78^\circ 52'$ .

$\varphi$	$A$	$\delta$ in $\lambda$	
51° 23'	43,471	—	Nullpunkt im Compensator.
53 23	43,527	+0,003	
56 23	43,788	0,01	
57 23	44,106	0,03	
58 23	45,246	0,08	
59 23	51,333	0,36	
60 23	53,562	0,45	
62 23	53,920	0,47	
64 23	53,979	0,50	

$$\psi = 58^\circ 59'.$$

Nach Formel  $\operatorname{tg} \Phi_0 = n_0$  berechneter Haupteinfallswinkel  
 $58^\circ 54,7'$ .

Tabelle III. (Extraordinäre Welle.)

Spaltfläche  $\psi = 45^\circ 23'$ .  $\omega = -44^\circ 39'$ .

$n_e = 1,49$  (spitze Ecke am Collimator.)

(2219,2 Trommeltheile entsprechen  $\Delta = \lambda$ .)

$\varphi$	$A$	$\delta$ in $\lambda$	
54° 32'	42,859	—	Nullpunkt im Compensator.
56 32	43,219	+0,02	
58 32	44,221	0,06	
59 32	49,790	0,31	
60 32	52,771	0,45	
62 32	53,402	0,48	

$$\psi = 59^\circ 15,6'.$$

Nach Formel (A) p. 359 berechneter Haupteinfallswinkel  
 $\Phi_e = 59^\circ 18'$ .

1) In den folgenden Tabellen bedeuten:

$\psi$  Neigungswinkel der optischen Axe gegen die Spiegelfläche,

$\omega$  Azimuth des Hauptschnittes gegen die Einfallsebene,

$\varphi$  Einfallswinkel,

$A$  Ablesung am Babinet'schen Compensator. Mittel aus je vier Einstellungen,



Tabelle IV.  
(Extraordinäre Welle.)

Spaltfläche  $\psi = 45^\circ 24'$ .  
 $\omega = +4^\circ 72'$ .

$n_e = 1,6$ . (Stumpfe Ecke am Collim.)

$q$	$A$	$\delta$ in $\lambda$	
48° 50'	42,635	—	Nullpunkt im Comp.
50 50		—	
52 50	42,774	+0,01	
54 50	43,092	0,02	
56 20	44,073	0,07	
— 50	44,988	0,11	
57 20	48,360	0,26	
— 50	51,042	0,38	
58 50	52,741	0,46	
60 50	53,198	0,48	

$\Psi = 57^\circ 18,4'$ .

Berechnet  $\Phi_e = 57^\circ 15'$ .

Tabelle V.  
(Extraordinäre Welle.)

Spaltfläche  $\psi = 45^\circ 23'$ .  
 $\omega = 185^\circ 51'$ .

$n_e = 1,49$ . (Spitze Ecke am Collim.)

$q$	$A$	$\delta$ in $\lambda$	
51° 55'	42,889	—	Nullpunkt im Comp.
53 55	42,934	—	
54 55	43,018	+0,01	
55 55	43,542	0,03	
56 55	44,527	0,07	
57 55	51,278	0,38	
58 55	53,041	0,46	
60 55	53,289	0,47	

$\Psi = 57^\circ 29,4'$ .

Berechnet  $\Phi_e = 57^\circ 21'$ .

Tabelle VI. (Extraordinäre Welle.)

Künstlich angeschliffene Fläche.  $\Psi = 0^\circ$ .

$\omega^1) = 2,3^\circ$ .

$n_e = 1,56$ . (2231,2 Trommeltheile entsprechen  $\Delta = \lambda$ .)

$q$	$A$	$\delta$ in $\lambda$	
50° 2'	43,47	-0,017	
51 2	43,40	0,020	
52 2	43,20	0,029	
53 2	42,79	0,048	
54 2	38,03	0,261	
55 2	33,31	0,473	
56 2	32,97	0,488	
57 2	32,82	0,495	
58 2	32,70	—	Nullpunkt im im Comp.

$\Psi = 53^\circ 59'$ .

Berechnet  $\Phi_e = 54^\circ 3,5'$ .

Auch die an der  $10^\circ$  gegen die Axe geschliffenen Fläche angestellten Messungen ergaben eine Beschleunigung der

$\delta$  Phasendifferenz der senkrecht zur Einfallfläche polarisirten Componente gegen die Parallele,

$\Psi$  Winkel, bei dem die Phasendifferenz  $= \lambda/4$  ist; gefunden durch Interpolation aus den Tabellen.

1) Dieser Werth wurde aus dem für  $q = 52,3^\circ$  beobachteten Azimuthe des einfallenden Lichtes berechnet.

senkrechten Componente, wie dies bei der die Axe enthaltenden Fläche der Fall ist. Messungen habe ich nur für letztere mitgetheilt, da ich bisher nur an dieser mit dem Gelatineverfahren eine genügende Entfernung des Polirmittels erreichte. Der beobachtete Haupteinfallswinkel ist identisch mit dem von der Theorie verlangten Werth; nach den Wernicke'schen Versuchen<sup>1)</sup> an Glas können wir also annehmen, dass diese Messungen von dem Einflusse des Polirmittels frei sind. Beobachtungen an zwei in verschiedenen Werkstätten geschliffenen Präparaten, deren Flächen ungefähr parallel den Spaltflächen lagen und polirt waren, gaben für die extraordinäre Welle stets Verzögerung der senkrechten Componente (wie bei Glas).

b) Versuche an Kalkspath von Andreasberg und Alston Moor in Cumberland.<sup>2)</sup> — Das Präparat von Andreasberg war ein zweites spitzeres Rhomboëder  $k$  (4041) und bildete die Fläche, an der das Licht reflectirte, nach Hrn. Born's<sup>3)</sup> Messungen mit der optischen Axe einen Winkel von  $14^{\circ}32'$ . Die zweite Fläche, an der ich beobachtete, war die eines ersten stumpferen Rhomboëders  $k$  (1102); sie bildete mit der optischen Axe einen Winkel von  $64^{\circ}16'$ . Beides waren natürliche Flächen, die polirt waren.

Ich orientirte mich nur über die Frage, ob eine Phasenverzögerung oder Beschleunigung an den Flächen beobachtet wurde.

An beiden trat für die ordentliche Welle stets eine Phasenverzögerung ein (wie an Glas).

Bei der Fläche am spitzeren Rhomboëder ergibt die Beobachtung für die extraordinäre Welle eine Beschleunigung, dagegen eine Verzögerung bei der Fläche am stumpferen Rhomboëder.

1) Wernicke, Wied. Ann. 30. p. 452. 1887.

2) Die beiden Präparate gehören dem hiesigen mineralogischen Museum.

3) Born, Jahrb. f. Mineralogie. Beilagebd. V. p. 19—21 u. p. 27—29. 1886. (Dissertation 1886.)

## III. Resultate der Beobachtungen und Folgerungen.

Lässt man linear polarisirtes Licht von beliebigem (nicht uniradialem) Azimuth auf eine Krystallfläche fallen und untersucht das reflectirte Licht mit dem Compensator, so beobachtet man elliptische Polarisation in der Nähe des Haupteinfallswinkels, *im allgemeinen durchläuft aber die Phasendifferenz nicht mehr die Werthe von 0 bis  $\lambda/2$  beim Uebergang von senkrechter zu streifender Incidenz des Lichtes.*

Wendet man uniradiale Azimuthe an, so erhält man zwei Winkel, einen zur ordinären, einen zur extraordinären Welle gehörend, bei denen die Phasendifferenz  $= \lambda/4$  ist.

Das senkrecht zur Einfallsebene polarisirte Licht verschwindet bei diesen Winkeln nicht vollständig, sondern wird nur stark geschwächt.

Diese Beobachtungen sind in vollständiger Uebereinstimmung mit den von Hrn. Volkmann<sup>1)</sup> aus theoretischen Betrachtungen gefolgerten Schlüssen.

Ueber den Gang der elliptischen Polarisation ergeben die Beobachtungen:

Für die ordinäre Welle verhält sich die elliptische Polarisation ganz wie bei isotropen Medien. Die ganze Erscheinung hängt wie bei diesen nur vom Brechungsindex ab, dagegen ist es gleichgültig, welche Lage der Hauptschnitt gegen die Einfallsebene hat, und welche Neigung die spiegelnde Fläche zur optischen Axe hat.

Für die extraordinäre Welle hängt die Erscheinung auch *wesentlich von diesen letzten Grössen ab.* Während bei isotropen Medien nach Jamin's Beobachtungen der Index 1,46 die Grenze zwischen den Medien bildet, bei denen die senkrechte Componente beschleunigt, resp. verzögert wird, zeigt sich bei der extraordinären Welle *eine solche Abhängigkeit vom Index nicht.*

Beschleunigung haben wir nach Tab. VI p. 364 für  $n_e = 1,56$ , Verzögerung nach Tab. IV und V p. 364 für den kleineren Index 1,49 und den grösseren 1,6. Die Erscheinung hängt in dieser Beziehung *wesentlich von der Neigung der optischen Axe gegen die Spiegelfläche ab.* Die Ver-

1) Volkmann, Wied. Ann. 34. p. 724. 1888.

suche machen es sehr wahrscheinlich, dass für eine bestimmte Neigung die Phasenänderung plötzlich (wie bei Alaun<sup>1)</sup> vor sich geht, um dann für kleinere Neigungen statt der früheren Verzögerung Beschleunigung zu zeigen.<sup>2)</sup>

Die Grösse des elliptischen Polarisationsbereiches zeigt sich auch hier von dem Brechungsindex abhängig, allerdings nicht in der merklichen Weise wie bei isotropen Medien. Für diese fand Jamin, dass für den Index 1,46 der ganze Bereich so wenig von dem Haupteinfallswinkel (= Polarisationswinkel) nach beiden Seiten abweicht, dass für die Beobachtung die Phase sich sprungweise von 0 in  $\lambda/2$  ändert. Nennen wir  $\Phi - \eta$  den Winkel, bei dem die Ellipticität des reflectirten Lichtes beginnt merklich zu werden, so findet man für die Spaltfläche (deren Neigung gegen die Axe  $45^\circ 23'$  beträgt):

Ordentliche Welle	$\eta = \text{ca. } 5^\circ 30'$	$n_o = 1,656 \dots$
Ausserordentliche Welle	$= 4 \quad 36$	$n_e = 1,6 \dots \dots$
"	$= 4 \quad -$	$n_e = 1,49 \dots \dots$

Während ferner für die isotropen Medien das Gebiet der elliptischen Polarisation sich nur für sehr hohe Brechungsindices von 2,434 (Diamant  $\Phi = 67,6^\circ$ ) oder 2,371 (durchsichtige Blende  $\Phi = 67,1^\circ$ ) um so grosse Einfallswinkel  $67^\circ$  herumlagert, finden wir bei der extraordinären Welle fast gleiche Werthe für den Brechungsindex 1,5.. Tab. I (63,5, 66,8° etc.)

Im Anschluss an diese Untersuchungen möchte ich noch einige Bemerkungen zu Hrn. Drude's<sup>3)</sup> Arbeit über Oberflächenschichten, soweit sie durchsichtige Medien betrifft, hinzufügen.

In derselben theilt der Verfasser nur wenige Beobach-

1) Jamin, Pogg. Ann. Ergbd. 3. p. 267. 1853.

2) Aehnliche Uebergänge der positiven in negative Reflexion hat Hr. Schenk (Wied. Ann. 15. p. 177. 1882) an absorbirenden Krystallen (Magnesiumplatincyauür) constatirt, wenn er unter verschiedenen Azimuthen der Hauptschnitte beobachtete. Die Verhältnisse werden aber in diesem Falle durch die Absorption ungleich verwickelter.

3) Drude, Gött. Nachr. 1888. Nr. 11. p. 275; Wied. Ann. 36. p. 532. 1889.

tungen an Spaltflächen an Steinsalz und Kalkspath mit. Er fand an Steinsalz, dass die Phasendifferenz des an frisch gespaltenen Flächen reflectirten Lichtes mit der Zeit schnell wachse<sup>1)</sup>, und dass sie selbst für alte Spaltflächen stets sehr klein ist, p. 540; für Kalkspath beobachtete Hr. Drude eine Maximalverzögerung von 0,0168  $\lambda$ .

Aus diesen Beobachtungen schliesst Hr. Drude, indem er eine Ausdehnung dieser Erfahrungen auf andere Medien für sehr wahrscheinlich erachtet:

I. durchsichtige Medien zeigen an natürlichen Spaltungsstücken annähernd keine elliptische Polarisation und verhalten sich den Theorien gemäss<sup>2)</sup>.

II. durch Poliren oder Berühren mit Flüssigkeiten entstehen Oberflächenschichten, welche bei durchsichtigen Medien die elliptische Polarisation . . . hervorrufen.

Diese Schlüsse kann ich auf Grund meiner an Kalkspath gemachten Beobachtungen nicht für richtig halten.

Die Wahl des Steinsalzes für das Studium der Oberflächenschichten ist keine glückliche. Die hygroskopische Natur des Salzes, die für frische Spaltflächen besonders kräftig hervortritt — wofür Hr. Drude eine sehr plausible Erklärung gibt<sup>3)</sup> — lässt a priori eine sehr schnelle Zerstörung der optischen Homogeneität der Spiegelfläche nach frischer Spaltung mehr als wahrscheinlich erscheinen; dass damit bei der grossen Empfindlichkeit der optischen Methode eine Aenderung der Phasendifferenz für die Beobachtung verknüpft ist, ist leicht erklärlich. Kalkspath, der solchen Einflüssen kaum unterliegt, zeigte bei meinen Beobachtungen eine solche Aenderung nicht (Drude theilt hierüber nichts mit).

Ferner ist der Brechungsindex des Salzes klein (1,5437) und daher nach den Jamin'schen Versuchen<sup>4)</sup> der Bereich der elliptischen Polarisation, sowie die Intensität der senkrecht zur Einfallsebene polarisirten Componente sehr gering; daher sind Messungen an den immerhin mangelhaft reflectirenden

1) Drude, Wied. Ann. 36. p. 537. 1889.

2) Drude, l. c. p. 542, 559.

3) Drude, l. c. p. 558.

4) Jamin, Ann. de chim. et de phys. (3) 29. p. 262. 1850; Pogg. Ann. Ergbd. 3. p. 252. 1853; vgl. auch oben p. 354.

Spaltflächen nur für solche Winkel möglich, die weiter vom Polarisationswinkel abliegen, bei denen also die Phasendifferenz nur kleine Beträge zeigt.

Diese von Jamin an isotropen Medien entdeckte Abhängigkeit hat Hr. Drude bei seinen Schlüssen nicht berücksichtigt; die Abnahme des Bereiches mit dem Brechungsindex des Mediums liefert die Erklärung, dass auch „alte Spaltflächen“ für die beobachteten Winkel kleine Verzögerungen zeigen. Nehmen wir mit Hrn. Drude an, dass eine Wasserschicht diese Spiegel überzogen habe, so kann bei der geringen Grösse des Brechungsexponenten des Wassers und seiner geringen Verschiedenheit von dem des Salzes nur eine geringe Verzögerung nach Jamin's Gesetz erwartet werden.

Hr. Drude theilt auch eine Beobachtung an Kalkspath mit, aber aus seinen Angaben lässt sich nichts entnehmen über die Orientirung der Spaltfläche gegen die Einfallsebene. Dass uniradiale Azimuthe bei den Beobachtungen nicht benutzt sind, geht aus der p. 542 gemachten Bemerkung hervor, dass die gemessene Maximalverzögerung  $0,017\lambda$  betragen hat; durch eine Superposition der Wirkungen der extraordinären und ordinären Welle auf das reflectirte Licht ist die Erscheinung der elliptischen Polarisation verdeckt worden.

Bei Anwendung uniradialer Azimuthe zeigen die Beobachtungen einen allmählichen Durchgang der Phase von 0 bis  $\lambda/2$ , und dehnt sich die Erscheinung auf einen Winkelraum von  $8-10^\circ$  aus.

Diesen Beobachtungen gegenüber ist der Satz I nicht haltbar.

Hr. Drude sieht in der durch Politur erzeugten Schicht die alleinige Ursache der elliptischen Polarisation; reine Spiegel an durchsichtigen Substanzen würden nach seiner Ansicht elliptische Polarisation nicht zeigen.

Die ganze Erscheinung würde dann als rein secundäre für die Betrachtung jedes Interesse verlieren. Die Versuche an Spaltflächen des Kalkspaths im Anschluss an die bei reinen Spiegeln isotroper Substanzen gemachten zeigen aber, dass die elliptische Polarisation auch bei durchsichtigen Medien eine mit dem Acte der Reflexion innig verknüpfte Erscheinung ist.

Die bemerkenswerthen Abhängigkeitsverhältnisse der Lage des elliptischen Polarisationsgebietes von der Orientirung der Spiegelfläche weisen auf einen inneren innigen Zusammenhang der Erscheinung mit den sonstigen optischen Constanten des Mediums hin.

Bei derselben reinen Spaltfläche lagerte das Gebiet der elliptischen Polarisation um die verschiedensten Winkel. Ich stelle dieselben hier, soweit ich sie beobachtet, zusammen.

Azimuth des Hauptschnitts $\omega$	Winkel, in dem sich die ellipt. Polar. lagert	Brechungsexponent der auserord. Welle
$-44^{\circ} 39'$	$59^{\circ} 15,6'$	1,61
$+ 0 12$	$57 23,5$	1,65
$4 42$	$57 18,4$	—
$74 0$	$66 50,5$	1,562
$89 46,3$	$64 32,2$	1,535
$106 23,3$	$62 36,5$	1,514
$180 33$	$57 26$	1,49

Auch der Uebergang von Beschleunigung in Verzögerung bei Abnahme der Neigung der Spiegelfläche gegen die optische Axe deutet auf einen solchen Zusammenhang hin. Ich habe allerdings die Beschleunigung der Phase nur an polirten Flächen beobachtet, dass aber wenigstens für die parallel der optischen Axe geschlossene Fläche der Einfluss des Politurmittels durch Gelatine beseitigt ist, habe ich schon p. 365 erwähnt. Damit scheint mir auch der Satz II nicht haltbar, die elliptische Polarisation allgemein auf den Einfluss einer künstlichen Schicht zurückführen zu wollen.

Die Annahme einer natürlichen Schicht scheint die Möglichkeit darzubieten, die elliptische Polarisation theoretisch abzuleiten. Hr. Lorenz<sup>1)</sup> hat, wie schon oben erwähnt, unter dieser Annahme wenigstens qualitativ für isotrope Medien die Erscheinung theoretisch begründet.

Ich bin damit beschäftigt, diese Theorie auf krystallinische Medien auszudehnen, und hoffe, dass diese Erweiterung eine Ableitung des merkwürdigen Zusammenhanges der Erscheinung mit den optischen Constanten ergibt.

1) L. Lorenz, Pogg. Ann. 111. p. 460. 1860.



Die beschriebenen Versuche haben gezeigt, dass wir in der elliptischen Polarisation des reflectirten Lichtes eine Erscheinung haben, die im Stande ist, uns Aufschluss über die Einwirkung der Grenzschichten auf die Lichtbewegung zu verschaffen. Die mitgetheilten Beobachtungen genügen allerdings noch nicht, die Vorstellungen hinreichend zu klären.

Wir haben aber in den natürlichen Spaltflächen die Mittel, die Erscheinung *in ihrer vollkommenen Reinheit darzustellen*, und zugleich in diesen Beobachtungen eine *Controle*, *inwieweit wir im Stande sind, an polirten Flächen die secundären Einflüsse der Polirschicht zu entfernen*.

Haben wir hierfür ein festes Kriterium gewonnen, so werden die Jamin'schen Versuche unter günstigeren Beobachtungsbedingungen zu wiederholen sein und wichtige Ausdehnung durch Versuche gewinnen, die festzustellen im Stande sind, *inwieweit die Erscheinung von der Wellenlänge des angewandten Lichtes abhängt*.<sup>1)</sup>

Die Ausdehnung analoger Versuche auf krystallinische Medien und elliptisch polarisirende Substanzen unter Anwendung uniradialer Azimuthe liefert zu den Erfahrungen wichtige Erweiterungen.

Ich gedenke, mich in einer weiteren Arbeit mit diesen Fragen eingehend zu beschäftigen.

Königsberg, math.-phys. Inst., den 14. Febr. 1889.

1) Auf die Abhängigkeit der Lage des Haupteinfallswinkels hat Hr. Wernicke schon hingewiesen (Wied. Ann. 30. p. 452. 1887).

**II. Ueber den Einfluss elastischer Deformationen,  
speciell einseitigen Druckes, auf das optische  
Verhalten krystallinischer Körper;  
von Friedrich Pockels.**

(Fortsetzung von p. 305.)

**3. Beobachtungen an Flussspath.**

**A. Beschreibung der benutzten Prismen.**

Das Material zu dieser Untersuchung war demselben Spaltungsstücke vom Brienzer See entnommen, für welches Hr. Prof. Voigt die Elasticitätsconstanten bestimmt hat.<sup>1)</sup> Aus diesem Material waren vier rechtwinklige Parallelepipeda hergestellt worden, deren Querdimensionen und Orientirung nachstehend in derselben Weise angegeben sind, wie dies beim Quarz geschah. Die  $x^0$ -,  $y^0$ -,  $z^0$ -Axe sind hier die drei Würfelnormalen.

Prisma I.  $B = 4,025$  mm,  $D = 2,98$  mm;  $L \parallel y^0$ ,  $B \parallel x^0$ ,  $D \parallel z^0$ .

Pr. II.  $B = 4,024$ , bei den Messungen der absoluten Verzögerungen  $= 3,747$ .  $D = 2,97$ .  $L^0$  ist  $\perp z^0$ , liegt zwischen der  $+x^0$ - und der  $+y^0$ -Axe und bildet mit beiden  $45^\circ$ ;  $D$  ist  $\parallel z^0$ .

Pr. III.  $B = 4,02$  mm, später  $= 3,75$  mm,  $D = 2,96$ ;  $L$  liegt zwischen  $+y^0$  und  $+x^0$  und bildet mit  $+y^0$  den Winkel  $\alpha = 22\frac{1}{2}^\circ$ ;  $D \parallel z^0$ .

Pr. IV.  $B = 4,02$ ,  $D = 2,94$ ;  $L$  ist  $\parallel$  einer Höhenlinie einer Octaëderfläche,  $D \parallel$  einer Octaëdernormale; daher kann man so verfügen, dass die Richtungscosinus von  $L$  sind:  $l_1 = l_2 = +\frac{1}{3}\sqrt{\frac{3}{2}}$ ,  $l_3 = \cos 35^\circ 16' = +\frac{1}{3}\sqrt{\frac{3}{2}}$ , ferner diejenigen von  $D$ :  $n_1 = n_2 = +\frac{1}{3}\sqrt{\frac{3}{2}}$ ,  $n_3 = -\frac{1}{3}\sqrt{\frac{3}{2}}$ , und diejenigen von  $B$ :  $m_1 = +\frac{1}{3}\sqrt{\frac{3}{2}}$ ,  $m_2 = -\frac{1}{3}\sqrt{\frac{3}{2}}$ ,  $m_3 = 0$ .

Die Orientirung der Prismen ist nicht nachträglich geprüft worden, da es zu diesem Zwecke erforderlich gewesen wäre, Ecken abzusprennen und die Lage der Spaltfläche gegen die Prismenflächen zu messen. Es ist daher möglich, dass die wahren Orientirungen von den angegebenen etwas abweichen, namentlich beim Prisma III war dies wahrscheinlich der Fall.

1) W. Voigt, Gött. Nachr. 1888. Nr. 11.

— Die gegenüberliegenden Flächen der Prismen waren infolge der Weichheit des Materials so wenig parallel, und ihre Neigung bei den vier Prismen so verschieden ausgefallen, dass zunächst gar keine Beugungsstreifen erhalten werden konnten; auch nachdem die Flächen noch einmal nachpolirt worden waren, gelang dies nur mit Prisma II und III.

Im polarisirten Lichte erwiesen sich die Prismen als nicht völlig isotrop; es zeigten sich doppeltbrechende feine Striche, welche zu unregelmässigen Streifen und Flecken gruppirt waren und immer parallel den Würfelkanten verliefen; auf den meisten Flächen waren zwei sich senkrecht durchschneidende Systeme solcher Striche wahrnehmbar, von denen aber nur das eine deutlich war. Die Auslöschungsrichtungen dieser Striche waren stets parallel und senkrecht zu ihrer Längsrichtung, aber der Sinn der Doppelbrechung war in den Streifen, zu denen die feinen Striche angeordnet waren, abwechselnd entgegengesetzt; auf der Breitseite des Prismas I betrug der grösste Unterschied der relativen Verzögerungen an den von Natur doppeltbrechenden Stellen 0,019 Wellenlängen. Entsprechend dem entgegengesetzten Sinne der Doppelbrechung wurde in denjenigen Fällen, wo die Längsrichtung der Striche parallel der Druckrichtung war, der eine Theil der Streifen durch einen schwachen Druck scheinbar isotrop, der andere Theil stärker doppeltbrechend. Ueberhaupt änderte sich bei der Compression die relative Doppelbrechung an den anomalen Stellen in Bezug auf ihre Umgebung nicht, weshalb die Beobachtungen der durch die Compression erzeugten Verzögerungen durch jene Striche nicht erheblich beeinträchtigt wurden. — Der Flussspathkrystall, aus welchem die untersuchten Prismen hergestellt waren, schien nach dem Gesagten von unregelmässigen feinen doppeltbrechenden Lamellen, welche parallel den Würfelflächen verliefen, durchzogen zu sein. Hr. Hussak, welcher die optischen Anomalien des Flussspathes eingehend untersucht hat<sup>1)</sup>, glaubte, dass die doppeltbrechenden Lamellen den Dodekaëderflächen parallel seien, doch ist diese Behauptung bereits von Hrn. Brauns widerlegt worden.<sup>2)</sup>

Der Brechungscoefficient  $n^0$  der untersuchten Flussspath-

1) Hussak, Zeitschr. für Kryst. u. Min. 12. p. 552. 1886.

2) Brauns, Neues Jahrb. f. Min. 1888. 2. 1. Heft. Referate p. 28.

prismen wurde mittelst des Totalreflectometers bestimmt; es ergab sich für Natriumlicht  $n^0 = 1,434$ .

#### B. Bestimmung der Deformation der einzelnen Prismen.

Die Deformationsgrößen  $x_x, \dots, y_z, \dots$  bestimmen sich aus den elastischen Druckkräften  $X_x, \dots, Y_z, \dots$  bei regulären Krystallen, wenn die Coordinatenachsen die Würfelnormalen sind, durch die Formeln:

$$\begin{aligned} x_x &= -(X_x s_{11} + Y_y s_{12} + Z_z s_{12}), & y_z &= -Y_z s_{44}, \\ y_y &= -(X_x s_{12} + Y_y s_{11} + Z_z s_{12}), & z_x &= -Z_x s_{44}, \\ z_z &= -(X_x s_{12} + Y_y s_{12} + Z_z s_{11}), & x_y &= -X_y s_{44}. \end{aligned}$$

Für Flussspath ist nach den Bestimmungen von Hrn. Voigt<sup>1)</sup>:

$$s_{11} = +6,789 \cdot 10^{-6}, \quad s_{12} = -1,46 \cdot 10^{-6}, \quad s_{44} = +29,02 \cdot 10^{-6}.$$

Wie man  $X_x, \dots, Y_z, \dots$  berechnet, wenn in gegebener Richtung ein Druck  $p$  wirkt, wurde im Abschnitte 2. B. dieses Theiles gezeigt. Ist die Druckrichtung senkrecht zur  $z^0$ -Axe und gegen die  $y^0$ -Axe unter dem Winkel  $\alpha$  geneigt, welcher von der  $+y^0$ - nach der  $+x^0$ -Axe hin positiv gerechnet werde, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} X_x &= p \sin^2 \alpha, & Y_y &= p \cos^2 \alpha, & X_y &= \frac{1}{2} p \sin 2\alpha, & Z_z &= Y_z = Z_x = 0, \\ x_x &= -p(s_{11} \sin^2 \alpha + s_{12} \cos^2 \alpha), & y_y &= -p(s_{11} \cos^2 \alpha + s_{12} \sin^2 \alpha), \\ z_z &= -p s_{12}, & x_y &= -\frac{1}{2} p s_{44} \sin 2\alpha, & y_z &= z_x = 0. \end{aligned}$$

Für Pr. I ist  $\alpha = 0$ , für Pr. II  $\alpha = 45^\circ$ , für Pr. III  $\alpha = 22\frac{1}{2}^\circ$ .

Für Pr. IV findet man:

$$X_x = Y_y = X_y = \frac{1}{6} p, \quad Y_z = Z_x = \frac{1}{3} p, \quad Z_z = \frac{2}{3} p.$$

Danach sind die Größen  $x_x, \dots, y_z, \dots$  durch folgende Ausdrücke gegeben:

$$(71) \left\{ \begin{array}{l} \text{Pr. I. } x_x = z_z = -s_{12} p, \quad y_y = -s_{11} p, \quad y_z = z_x = x_y = 0; \\ \text{Pr. II. } x_x = y_y = -\frac{1}{2}(s_{11} + s_{12}) p, \quad z_z = -s_{12} p, \quad y_z = z_x = 0, \quad x_y = -\frac{1}{2} s_{44} p; \\ \text{Pr. III. } x_x = -\frac{1}{2} \left( (1 - \sqrt{\frac{1}{2}}) s_{11} + (1 + \sqrt{\frac{1}{2}}) s_{12} \right) p, \\ \quad y_y = -\frac{1}{2} \left( (1 + \sqrt{\frac{1}{2}}) s_{11} + (1 - \sqrt{\frac{1}{2}}) s_{12} \right) p, \\ \quad z_z = -s_{12} p, \quad y_z = z_x = 0, \quad x_y = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{2}} s_{44} p. \\ \text{Pr. IV. } x_x = y_y = -\frac{1}{6} (s_{11} + 5 s_{12}) p, \quad z_z = -\frac{1}{6} (4 s_{11} + 2 s_{12}) p, \\ \quad y_z = z_x = -\frac{1}{3} s_{44} p, \quad x_y = -\frac{1}{6} s_{44} p. \end{array} \right.$$

1) W. Voigt, Gött. Nachr. 1888. Nr. 11.

## C. Messungen der relativen und absoluten Verzögerungen.

Prisma I. Bei demselben fallen offenbar die optischen Symmetrieachsen nach der Compression mit der  $x^0$ ,  $y^0$ - und  $z^0$ -Axe zusammen; in der That werden auch nach den Formeln (18)  $B_{23}$ ,  $B_{31}$  und  $B_{12} = 0$ . Daher sind die Hauptlichtgeschwindigkeiten  $\omega_x$ ,  $\omega_y$ ,  $\omega_z$  direct durch  $\sqrt{B_{11}}$ ,  $\sqrt{B_{22}}$ ,  $\sqrt{B_{33}}$  gegeben, und es wird nach (18):

$$\begin{aligned}\omega_x^2 &= \omega^2 = \omega_0^2 - p \{ (a_{11} - a_{12}) s_{12} + a_{12} (s_{11} + 2s_{12}) \}, \\ \omega_y^2 &= \omega_0^2 - p \{ (a_{11} - a_{12}) s_{11} + a_{12} (s_{11} + 2s_{12}) \}.\end{aligned}$$

Das comprimirte Prisma ist also optisch einaxig, wobei natürlich die optische Axe parallel der Druckrichtung ist.

Die absoluten Verzögerungen konnten nicht gemessen werden; die Compensatorbeobachtungen in der Richtung  $D$  sowohl, als auch  $\parallel B$  liefern die Grösse:

$$(72) \quad - \left( \frac{a_{11} - a_{12}}{v^2} \right) (s_{11} - s_{12}) = C_1, \text{ resp. } C_1',$$

welche aus  $\bar{A}$  nach der Formel:

$$C_1 = \frac{\omega_y^2 - \omega_x^2}{p v^2} = \frac{2\lambda}{n^3} \cdot \bar{A}$$

zu berechnen ist. Nachstehend folgen die Beobachtungsergebnisse.

Beobachtungsrichtung  $\parallel D$ .

		$\varphi = \varphi_1$			$\varphi = \varphi_2$			Mittel	
		L. Rd.	M.	R. Rd.	L. Rd.	M.	R. Rd.		
$Q = 2550 \text{ g}$	1.	2,22	2,15	2,15	2,22	2,13	2,22	2,18	$\Delta_1'$
	2.	2,40	2,18	2,00	2,31	2,16	2,00	2,175	$= 2,18$
$Q = 3960 \text{ g}$	1.	3,36	3,37	3,40	3,39	3,29	3,41	3,37	$\Delta_2'$
	2.	3,58	3,36	3,27	3,51	3,32	3,22	3,377	$= 3,373$

Hieraus folgt:

$$\bar{A} = 0,3554 \cdot 10^{-4};$$

(rückwärts berechnet:  $\Delta_1' = 2,178$ ,  $\Delta_2' = 3,380$ );

$$(73) \quad C_1 = \frac{\omega_y^2 - \omega_x^2}{p v^2} = + 1,414 \cdot 10^{-8}.$$

Beobachtungsrichtung  $\parallel B$ .

		$q = q_1$			$q = q_2$			Mittel
		L. Rd.	M.	R. Rd.	L. Rd.	M.	R. Rd.	
$Q = 2540 \text{ g}$	1.	2,845	2,95	3,06	2,83	2,98	3,10	2,963
	2.	3,02	2,905	2,91	3,03	2,92	2,94	2,954
$Q = 3950 \text{ g}$	1.	4,26	4,62	4,91	4,22	4,64	4,955	4,601
	2.	4,635	4,525	4,605	4,66	4,585	4,66	4,612

$$\bar{A} = 0,358 \cdot 10^{-4}; \text{ (rückwärts ber. } A_1' = 2,96, A_2' = 4,604).$$

$$(73') \quad C_1' = \frac{\omega_y^2 - \omega_z^2}{p v^2} = + 1,424 \cdot 10^{-8}.$$

Formeln für Prisma II und III. Zunächst werde der oben eingeführte Winkel  $\alpha$  unbestimmt gelassen, sodass die abzuleitenden Formeln für Prisma II und III gelten. Da nach (18)  $B_{31}$  und  $B_{12} = 0$  werden, so fällt die  $z$ -Axe mit der  $z^0$ -Axe zusammen, und man erhält für den Winkel  $\psi = \angle(y^0, y)$ , welcher in demselben Sinne positiv gerechnet ist, wie  $\alpha$ , nach den Gleichungen (14) die Formel:

$$\operatorname{tg} 2\psi = \frac{2B_{13}}{B_{22} - B_{11}}.$$

(An Stelle des dort mit  $+\Phi$  bezeichneten Winkels tritt hier  $-\psi$ .)

Setzt man die im vorhergehenden Abschnitte angegebenen Werthe von  $x_z, \dots, y_z, \dots$  in die Gl. (18) ein, so wird:

$$(74) \quad \begin{cases} B_{11} = \omega^2 - p \{ (a_{11} - a_{12})(s_{11} \sin^2 \alpha + s_{12} \cos^2 \alpha) + a_{12}(s_{11} + 2s_{12}) \}, \\ B_{22} = \omega^2 - p \{ (a_{11} - a_{12})(s_{11} \cos^2 \alpha + s_{12} \sin^2 \alpha) + a_{12}(s_{11} + 2s_{12}) \}, \\ B_{33} = \omega^2 - p \{ (a_{11} - a_{12})s_{12} + a_{12}(s_{11} + 2s_{12}) \}, \\ B_{12} = -\frac{1}{2} p a_{44} s_{44} \sin^2 \alpha. \end{cases}$$

Folglich ergibt sich:

$$(75) \quad \operatorname{tg} 2\psi = \frac{a_{44}s_{44}}{(a_{11} - a_{12})(s_{11} - s_{12})} \cdot \operatorname{tg} 2\alpha,$$

ferner nach (11):

$$(76) \quad \begin{cases} \omega_x^2 = B_{11} \cos^2 \psi + B_{22} \sin^2 \psi - B_{12} \sin 2\psi, \\ \omega_y^2 = B_{11} \sin^2 \psi + B_{22} \cos^2 \psi + B_{12} \sin 2\psi, \end{cases} \quad \omega_z^2 = B_{33}.$$

Durch die Gl. (75) ist  $\psi$  nur bis auf  $\pm \frac{1}{2}\pi$  bestimmt; es wird festgesetzt, dass der absolut kleinste Werth von  $\psi$  genommen werden soll, welcher also zwischen  $-\frac{1}{2}\pi$  und  $+\frac{1}{2}\pi$  liegt. Der Winkel  $\alpha$  kann immer zwischen 0 und  $+\frac{1}{2}\pi$  gewählt werden. Die Formel (75) zeigt, dass die  $x$ - und  $y$ -Axe eine

bestimmte, vom Drucke unabhängige Lage haben, und dass die  $y$ -Axe zwischen der  $y^0$ -Axe und der Druckrichtung liegt oder nicht, je nachdem  $a_{44}s_{44}$  und  $(a_{11}-a_{12})(s_{11}-s_{12})$  gleiches oder entgegengesetztes Vorzeichen haben. Die  $x$ - und  $y$ -Axe sind die Schwingungsrichtungen der in der Richtung  $D$  (oder  $z^0$ ) durch das Krystallprisma hindurchgehenden Wellen.

Die Differenz  $\omega_y^2 - \omega_x^2$ , durch welche die relative Verzögerung dieser beiden Wellen bestimmt ist, ist nach (76) gegeben durch:

$$\omega_y^2 - \omega_x^2 = (B_{22} - B_{11}) \cos 2\psi + 2B_{12} \sin 2\psi = \frac{B_{22} - B_{11}}{\cos 2\psi} = \frac{2B_{12}}{\sin 2\psi}.$$

Zufolge der obigen Festsetzung ist  $\cos 2\psi$  positiv, also nach (75):

$$\cos 2\psi = \frac{+1}{\sqrt{1 + \left(\frac{2B_{12}}{B_{22} - B_{11}}\right)^2}},$$

sodass man erhält:

$$(77) \quad \omega_y^2 - \omega_x^2 = + (B_{22} - B_{11}) \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{2B_{12}}{B_{22} - B_{11}}\right)^2}.$$

Die beiden Wellen, welche sich in der Richtung  $B$  fortpflanzen, mögen durch die Indices  $L$  und  $D$ , welche die Richtung der Normale zur Schwingungsebene angeben, unterschieden werden. Nun ist  $D \parallel z$ , und  $L$  bildet mit  $y$  den Winkel  $\alpha - \psi$ ; daher ist  $\omega_D = \omega_z$  und

$$(78) \quad \begin{cases} \omega_L^2 = \omega_x^2 \sin^2(\alpha - \psi) + \omega_y^2 \cos^2(\alpha - \psi) \\ = (\omega_x^2 + \omega_y^2) \cos^2 \psi - (\omega_x^2 \cos^2 \alpha + \omega_y^2 \sin^2 \alpha) \cos 2\psi \\ \quad + \frac{1}{2}(\omega_y^2 - \omega_x^2) \sin 2\alpha \sin 2\psi. \end{cases}$$

Prisma II. Es ist  $\alpha = +\frac{1}{2}\pi$ , folglich wird nach (75)  $\tan 2\psi = \pm \infty$ ,  $\psi = \pm \frac{1}{4}\pi$ , wo das obere oder untere Vorzeichen gilt, je nachdem  $a_{44}s_{44}$  und  $(a_{11}-a_{12})(s_{11}-s_{12})$  gleiches oder entgegengesetztes Vorzeichen haben. In ersterem Falle fällt also die  $y$ -Axe, in letzterem die  $x$ -Axe mit der Druckrichtung zusammen.

Beobachtungsrichtung  $\parallel D$ . Die in Betracht kommenden Geschwindigkeiten sind nach (74) und (76) gegeben durch:

$$\begin{aligned} \omega_x^2 &= \omega^2 - \frac{1}{2}p \{ a_{11}(s_{11} + s_{12}) + a_{12}(s_{11} + 3s_{12}) - a_{44}s_{44} \sin 2\psi \}, \\ \omega_y^2 &= \omega^2 - \frac{1}{2}p \{ a_{11}(s_{11} + s_{12}) + a_{12}(s_{11} + 3s_{12}) + a_{44}s_{44} \sin 2\psi \}. \end{aligned}$$



Ist  $\psi = +\frac{1}{4}\pi$ , so ist  $y \parallel L$ ,  $x \parallel B$ , ist dagegen  $\psi = -\frac{1}{4}\pi$ , so ist  $y \parallel B$ ,  $x \parallel L$ ; daher ist jedenfalls:

$$(79) \quad \begin{cases} \frac{\omega^2 - \omega_L^2}{p v^2} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{a_{11}}{v^2} (s_{11} + s_{12}) + \frac{a_{12}}{v^2} (s_{11} + 3s_{12}) + \frac{a_{44}}{v^2} s_{44} \right\}, \\ \frac{\omega^2 - \omega_B^2}{p v^2} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{a_{11}}{v^2} (s_{11} + s_{12}) + \frac{a_{12}}{v^2} (s_{11} + 3s_{12}) - \frac{a_{44}}{v^2} s_{44} \right\}, \\ \frac{\omega_L^2 - \omega_B^2}{p v^2} = -\frac{a_{44}}{v^2} s_{44}. \end{cases}$$

Es werde gesetzt:

$$(79) \quad \frac{\omega^2 - \omega_L^2}{p v^2} = C_2, \quad \frac{\omega^2 - \omega_B^2}{p v^2} = C_3.$$

Compensatorbeobachtungen. Hier wurde, abweichend von allen früheren Fällen, durch die Compression die horizontal schwingende Welle gegen die vertical schwingende verzögert; daher sind in der folgenden Tabelle alle Werthe von  $\Delta'$  mit negativem Vorzeichen versehen.

	$q = q_1$			$q = q_2$			Mittel	
	L. Rd.	M.	R. Rd.	L. Rd.	M.	R. Rd.		
$Q = 3960$ 1.	-1,635	-1,64	-1,61	-1,615	-1,65	-1,63	-1,63	$\Delta' = -1,64$
2.	-1,65	-1,64	-1,605	-1,655	-1,63	-1,58	-1,625	
3.	-1,61	-1,65	-1,73	-1,623	-1,66	-1,73	-1,665	

Hieraus folgt:  $\bar{\Delta} = -0,1727 \cdot 10^{-4}$  und:

$$(80) \quad C_2 - C_3 = +0,6865 \cdot 10^{-8}.$$

Die Messungen sind nur bei der grösseren Belastung von 3960 g angestellt worden, weil die relative Verzögerung hier verhältnissmässig klein war.

Messungen der absoluten Verzögerungen. Da wegen der Spaltbarkeit des Flussspathes nur ein mässiger Druck ( $Q = 3960$  g) angewendet wurde, so waren die beobachteten Streifenverschiebungen, welche übrigens immer einer Verzögerung entsprachen, nur gering, und daher ist auch die Genauigkeit der aus denselben abgeleiteten Resultate nicht gross. Die Beobachtungsergebnisse folgen nachstehend.

	L. Rd.	M.	R. Rd.		L. Rd.	M.	R. Rd.
$\delta_B'$	0,793 (0,74—0,91)	0,66 (0,56—0,73)	0,78 (0,66—0,96)	$\delta_L'$	1,80 (1,65—1,95)	1,604 (1,60—1,68)	1,67 (1,58—1,76)
$\alpha$	13,03	13,04	12,99	$\alpha$	13,055	12,92	12,80
$\delta_B$	0,0608	0,0505	0,0600	$\delta_L$	0,138	0,124	0,130
Mittel:	$\delta_B = 0,0548$			$\delta_L = 0,1283$			

Unter Berücksichtigung der Dickenzunahme, welche für den hier angewendeten Druck  $= 0,6275 \cdot 10^{-4}$  mm ist, ergibt sich aus  $\delta_B: \delta_L$  die Gleichung:

$$(81) \quad 0,548 C_2 - 1,283 C_3 = 0,316 \cdot 10^{-8}.$$

Aus  $\delta_B$  und  $\delta_L$  folgt direct unter der Annahme  $\lambda = 589,2 \cdot 10^{-8}$ :

$$C_2 = 0,763 \cdot 10^{-8}, \quad C_3 = 0,080 \cdot 10^{-8},$$

dagegen aus (80) und (81):

$$(82) \quad C_2 = 0,770 \cdot 10^{-8}, \quad C_3 = 0,083 \cdot 10^{-8}.$$

Beobachtungsrichtung  $\parallel B$ . Aus (72), (73) und (79), (80) ist ersichtlich, dass für den Flussspath  $(a_{11} - a_{12})(s_{11} - s_{12})$  und  $a_{44}s_{44}$  entgegengesetztes Vorzeichen haben; es ist also für Prisma II  $\psi = -\frac{1}{4}\pi$  und mithin  $\omega_L = \omega_x$ . Daher sind die Geschwindigkeiten der beiden  $\parallel B$  durch das Prisma II hindurchgehenden Wellen  $\omega_x$  und  $\omega_z$ ; der Ausdruck für  $\omega_x$  ist bereits angegeben, und es ist nach (76) und (74):

$$\omega_x^2 = \omega^2 - p \{ (a_{11} - a_{12}) s_{12} + a_{12} (s_{11} + 2s_{12}) \}.$$

Die durch die Messung der relativen Verzögerung in der Richtung  $B$  bestimmbare Grösse ist daher:

$$(83) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\omega_x^2 - \omega_z^2}{p v^2} &= -\frac{1}{2} \left\{ \frac{a_{11} - a_{12}}{v^2} (s_{11} - s_{12}) + \frac{a_{44}}{v^2} s_{44} \right\} \\ &= C_4 = \frac{1}{2} (C_1 + C_3 - C_2). \end{aligned} \right.$$

Es wurden nur Compensatorbeobachtungen ange-  
stellt, deren Resultate hier folgen.

		$q = q_1$			$q = q_2$			Mittel	
		L. Rd.	M.	R. Rd.	L. Rd.	M.	R. Rd.		
$Q = 2540$ g	1.	0,71	0,77	0,83	0,74	0,734	0,79	0,762	$\Delta_1'$
	2.	0,75	0,755	0,85	0,77	0,71	0,80	0,769	
$Q = 3950$ g	1.	1,11	1,20	1,23	1,14	1,195	1,23	1,184	$\Delta_2'$
	2.	1,17	1,18	1,255	1,20	1,19	1,23	1,204	

Es ergibt sich:

$$\bar{A} = +0,0933 \cdot 10^{-4}, \quad (\text{rückwärts ber. } A_1' = 0,767, \quad A_2' = 1,192);$$

$$(84) \quad C_4 = 0,371 \cdot 10^{-8}.$$

Prisma III. Es ist  $\alpha = 22\frac{1}{2}^\circ$ , folglich nach (75):

$$(85) \quad \operatorname{tg} 2\psi = \frac{a_{44}s_{44}}{(a_{11} - a_{12})(s_{11} - s_{12})}.$$

Indem man in (74)  $\alpha = 22\frac{1}{2}^\circ$  und in (76)  $\psi$  gleich dem aus (85) berechneten Werthe setzt, erhält man  $\omega_x^2$  und  $\omega_y^2$ ;  $\omega_z^2$  hat denselben Werth, wie beim Prisma II.

Beobachtungsrichtung || D. Die Messungen der Verzögerungen liefern die Grössen:

$$(86) \quad \frac{\omega^{02} - \omega_x^2}{p v^2} = C_5, \quad \frac{\omega^{02} - \omega_y^2}{p v^2} = C_6;$$

für die Differenz derselben gilt nach (77) und (74) der einfache Ausdruck:

$$(87) \quad \frac{\omega_y^2 - \omega_x^2}{p v^2} = C_5 - C_6 = + \sqrt{\frac{1}{2} \left\{ \left( \frac{a_{11} - a_{12}}{v^2} \right)^2 (s_{11} - s_{12})^2 + \left( \frac{a_{44}}{v^2} s_{44} \right)^2 \right\}}.$$

Bei den Compensatorbeobachtungen musste, da die Schwingungsrichtungen, d. h. die  $x$ - und  $y$ -Axe, hier beträchtlich von der Vertical- und Horizontalrichtung abwichen, eine senkrecht zur optischen Axe geschnittene Quarzplatte von geeigneter Dicke zwischen den Compensator und das comprimirt Prisma gestellt werden, um die Schwingungsrichtungen in den beiden letzteren zur Deckung zu bringen. Bei der zweiten Aufstellung wurde an fünf Stellen beobachtet, um die etwaigen Störungen durch die anomalen Stellen möglichst zu eliminiren.

		$q = q_1$			$q = q_2$			Mittel	
		L. Rd.	M.	R. Rd.	L. Rd.	M.	R. Rd.		
$Q = 2550$	1.	1,53	1,59	1,765	1,49	1,62	—	1,627	$A_1'$
	2.	1,75	1,72	1,695	1,66	1,57	1,77	1,72	
$Q = 3960$	1.	2,35	2,56	2,84	2,33	2,57	2,88	2,59	$A_2'$
	2.	2,71	2,63	2,615	2,68	2,56	2,65	2,625	
							2,60	2,54	
							2,575	2,61	= 2,60

Hieraus folgt:

$$\bar{A} = +0,2722 \cdot 10^{-4}, \quad (\text{rückwärts ber. } A_1' = 1,670, \quad A_2' = 2,592);$$

$$(88) \quad C_5 - C_6 = +1,083 \cdot 10^{-8}.$$

Die Messungen der absoluten Verzögerungen, welche übrigens auch hier wegen der sehr geringen Grösse der letzteren verhältnissmässig ungenau waren, ergaben bei der Belastung  $Q = 3960$  g folgende Resultate.

	L. Rd.	M.	R. Rd.		L. Rd.	M.	R. Rd.
$\delta_y$	0,36 (0,29—0,47)	0,344 (0,21—0,43)	0,35 (0,17—0,54)	$\delta_x$	1,90 (1,82—1,95)	1,77 (1,61—1,99)	1,846 (1,75—1,96)
$\alpha$	13,16	13,13	13,26	$\alpha$	13,20	13,12	13,05
$\delta_y$	0,0273	0,0262	0,0264	$\delta_x$	0,1437	0,1346	0,1412
Mittel:	$\delta_y = 0,0266$				$\delta_x = 0,140$		

Die Dickenänderung ist, wie bei Prisma II,  $= -s_{12} \cdot P/B$ . Man erhält aus  $\delta_y$  und  $\delta_x$  direct:

$$C_5 = +0,865 \cdot 10^{-8}, \quad C_6 = -0,182 \cdot 10^{-8},$$

dagegen aus  $\delta_y: \delta_x$  und Gl. (88):

$$(89) \quad C_5 = +0,909 \cdot 10^{-8}, \quad C_6 = -0,147 \cdot 10^{-8}.$$

Im vorliegenden Falle wird also die eine Welle beschleunigt.

Beobachtungsrichtung  $\parallel B$ . Für  $\omega_D = \omega_z$  gilt nach (76) und (74) derselbe Ausdruck, wie beim Prisma II. Die Gl. (78) für  $\omega_L$  geht über in:

$$\omega_L^2 = \frac{1}{2}(\omega_x^2 + \omega_y^2) + (\omega_y^2 - \omega_x^2) \cdot \frac{\cos 2\psi + \sin 2\psi}{2\sqrt{2}}.$$

Nun ist nach (76) und (74):

$$\frac{1}{2}(\omega_x^2 + \omega_y^2) = \omega_0^2 - \frac{1}{2}P\{a_{11}(s_{11} + s_{12}) + a_{12}(s_{11} + 3s_{12})\},$$

$$(\omega_y^2 - \omega_x^2)(\cos 2\psi + \sin 2\psi) = B_{22} - B_{11} + 2B_{12}$$

$$= -\frac{1}{\sqrt{2}}P\{(a_{11} - a_{12})(s_{11} - s_{12}) + a_{44}s_{44}\},$$

folglich wird:

$$\omega_L^2 = \omega_0^2 - \frac{1}{4}P\{3(a_{11} - a_{12})(s_{11} - s_{12}) + 4(a_{11}s_{12} + a_{12}(s_{11} + s_{12})) + a_{44}s_{44}\}.$$

Für die durch die Compensatorbeobachtungen bestimmbare Grösse ergibt sich daher der Ausdruck:

$$(90) \quad \begin{cases} \frac{\omega_L^2 - \omega_z^2}{Pv^2} = -\frac{1}{4}\left\{3\frac{a_{11} - a_{12}}{v^2}(s_{11} - s_{12}) + \frac{a_{44}}{v^2}s_{44}\right\} \\ = C_7 = \frac{1}{4}(3C_1 + C_3 - C_2). \end{cases}$$

Die Beobachtungen lieferten nachstehende Resultate.

		L.Rd.	M.	R.Rd.	L.Rd.	M.	R.Rd.	Mittel
$Q = 2540 \text{ g}$	1.	1,89	1,82	2,06	1,81	1,79	1,89	1,877
	2.	1,52	1,85	2,12	1,50	1,86	2,17	1,837
$Q = 3950 \text{ g}$	1.	2,815	2,84	3,07	2,795	2,83	3,00	2,892
	2.	2,39	2,82	3,185	2,42	2,83	3,12	2,794

Aus denselben folgt:

$$\bar{A} = +0,2212 \cdot 10^{-4}, \quad (\text{daraus ber. } \Delta_1' = 1,835, \quad \Delta_2' = 2,852);$$

$$(91) \quad C_7 = +0,8805 \cdot 10^{-6}.$$

Prisma IV. Aus den unter (71) angegebenen Werthen von  $x_x, \dots y_z, \dots$  folgt nach (18):

$$(92) \quad \begin{cases} B_{11} - \omega^2 = B_{22} - \omega^2 = -\frac{1}{2} p \{ a_{11}(s_{11} + 5s_{12}) + a_{12}(5s_{11} + 7s_{12}) \}, \\ B_{33} - \omega^2 = -\frac{1}{2} p \{ a_{11}(2s_{11} + s_{12}) + a_{12}(s_{11} + 5s_{12}) \}, \\ B_{23} = B_{31} = -\frac{1}{2} p a_{44}s_{44}, \quad B_{12} = -\frac{1}{2} p a_{44}s_{44}. \end{cases}$$

Aus der Symmetrie folgt, dass eine der optischen Symmetrieaxen des comprimierten Prismas parallel der Kante  $B$  sein muss; diese werde zur  $x$ -Axe gewählt. Dann kann man setzen:

$$\alpha_3 = 0, \quad \beta_3 = \sin \vartheta, \quad \gamma_3 = \cos \vartheta,$$

wo  $\vartheta$  der Winkel zwischen der  $z^0$ - und der  $z$ -Axe ist und positiv gerechnet wird, wenn  $z^0$  in  $z$  durch eine Drehung in demselben Sinne übergeführt wird, wie  $L$  in  $z^0$ . Es ist dann:

$$\alpha_1 = -\alpha_2 = \sqrt{\frac{1}{2}}, \quad \beta_1 = \beta_2 = \sqrt{\frac{1}{2}} \cos \vartheta, \quad \gamma_1 = \gamma_2 = -\sqrt{\frac{1}{2}} \sin \vartheta,$$

und aus den Gleichungen (6) folgt für  $\vartheta$  die Formel:

$$(93) \quad \operatorname{tg} 2\vartheta = \frac{4\sqrt{2}a_{44}s_{44}}{a_{44}s_{44} - 3(a_{11} - a_{12})(s_{11} - s_{12})}.$$

Für die Quadrate der Hauptlichtgeschwindigkeiten ergeben sich nach (11) die Ausdrücke:

$$(94) \quad \begin{cases} \omega_x^2 = \omega^2 - \frac{1}{2} p \{ a_{11}(s_{11} + 5s_{12}) + a_{12}(5s_{11} + 7s_{12}) - a_{44}s_{44} \}, \\ \omega_y^2 = \omega^2 - \frac{1}{2} p \{ a_{11}[s_{11} + 2s_{12} + 3(s_{11} \sin^2 \vartheta + s_{12} \cos^2 \vartheta)] \\ + a_{12}[2s_{11} + 7s_{12} + 3(s_{11} \cos^2 \vartheta + s_{12} \sin^2 \vartheta)] + a_{44}s_{44}(\cos^2 \vartheta + 2\sqrt{2} \sin 2\vartheta) \}, \\ \omega_z^2 = \omega^2 - \frac{1}{2} p \{ a_{11}[s_{11} + 2s_{12} + 3(s_{11} \cos^2 \vartheta + s_{12} \sin^2 \vartheta)] \\ + a_{12}[2s_{11} + 7s_{12} + 3(s_{11} \sin^2 \vartheta + s_{12} \cos^2 \vartheta)] + a_{44}s_{44}(\sin^2 \vartheta - 2\sqrt{2} \sin 2\vartheta) \}. \end{cases}$$

Es konnten nur die relativen Verzögerungen gemessen werden.

Beobachtungsrichtung || *D*. Die Geschwindigkeiten der beiden sich in dieser Richtung fortpflanzenden Wellen sind gegeben durch:

$$\omega_B^2 = \omega_x^2, \quad \omega_L^2 = \omega_y^2 \cos^2(54^\circ 40' - \vartheta) + \omega_z^2 \sin^2(54^\circ 40' - \vartheta).$$

Setzt man hierin die Ausdrücke (94) ein und berücksichtigt die Gl. (93) für  $\tan 2\vartheta$ , so erhält man für die aus der relativen Verzögerung ableitbare Grösse  $(\omega_L^2 - \omega_B^2)/pv^2$  nach einiger Rechnung den einfachen Ausdruck:

$$(95) \quad \left\{ \frac{\omega_L^2 - \omega_B^2}{pv^2} = -\frac{1}{3} \left\{ \frac{a_{11} - a_{12}}{v^2} (s_{11} - s_{12}) + 2 \frac{a_{44}}{v^2} s_{44} \right\} \right. \\ \left. = C_8 = \frac{1}{3} C_1 + \frac{2}{3} (C_3 - C_2). \right.$$

Die beobachteten relativen Verzögerungen waren äusserst gering. In der folgenden Tabelle sind die mit \* bezeichneten Zahlen mit  $3060/2550$  multiplicirte bei der Belastung  $Q = 2550$  beobachtete Werthe; die übrigen sind bei der Belastung  $Q = 3960$  beobachtet.

		$\varphi = \varphi_1$			$\varphi = \varphi_2$		
L. Rd.		M.		R. Rd.	L. Rd.	M.	R. Rd.
1.	-0,005	-0,012	-0,062*	-0,018	-0,024*	-0,007	-0,018
2.	-0,005		-0,002		+0,007	+0,001	+0,006*
							-0,009
							-0,062*
							+0,006
Mittel:				1.	-0,024	$\Delta_1' = -0,0115.$	
				2.	+0,001		

Hieraus folgt:  $\bar{A} = -0,121 \cdot 10^{-6},$

$$(96) \quad C_8 = -0,00481 \cdot 10^{-8}.$$

Beobachtungsrichtung || *B*. Die Compensatorbeobachtungen in dieser Richtung führen zur Kenntniss der Grösse  $(\omega_z^2 - \omega_y^2)/pv^2$ . Aus den Gleichungen (94) folgt zunächst:

$$\omega_z^2 - \omega_y^2 = -\frac{1}{3} p \{ 3(a_{11} - a_{12})(s_{11} - s_{12}) \cos 2\vartheta \\ - a_{44} s_{44} (\cos 2\vartheta + 4\sqrt{2} \sin 2\vartheta) \},$$

welcher Ausdruck infolge der Gl. (93) übergeht in:

$$\omega_z^2 - \omega_y^2 = + p \cdot \frac{2\sqrt{2}}{3 \sin 2\vartheta} a_{44} s_{44}.$$

Es werde gesetzt:

$$(97) \quad \frac{\omega_z^2 - \omega_y^2}{pv^2} = \frac{2\sqrt{2}}{3 \sin 2\vartheta} \frac{a_{44}}{v^2} s_{44} = C_9;$$

dabei ist  $2\vartheta$  durch Gl. (93) bestimmt.

Hier musste, wie bei den Beobachtungen auf der Breitseite von Prisma III, eine Quarzplatte angewendet werden, um die Schwingungsrichtungen der aus dem Compensator austretenden Wellen denjenigen in dem Flussspathprisma parallel zu machen; dies gelang aber im vorliegenden Falle nicht vollständig, wodurch die Schärfe des schwarzen Streifens im Compensator und demnach auch die Genauigkeit der Beobachtungen beeinträchtigt wurde. Es wurden folgende Verzögerungen der parallel der  $y$ -Axe polarisirten Welle gegen die andere beobachtet.

		$q = q_1$			$q = q_2$			Mittel	
		L. Rd.	M.	R. Rd.	L. Rd.	M.	R. Rd.		
$Q = 2540$ g	1.	1,79	2,13	2,60	1,76	2,07	2,56	2,15	$\Delta_1'$
	2.	2,20	2,20	2,08	2,18	2,21	2,15	2,17	= 2,16
$Q = 3950$ g	1.	2,86	3,29	3,84	2,84	3,25	3,81	3,315	$\Delta_2'$
	2.	3,25	3,315	3,29	3,26	3,305	3,32	3,29	= 3,30

Hieraus ergibt sich:

$$\bar{A} = + 0,2552 \cdot 10^{-4}; \quad (\text{daraus ber.: } \Delta_1' = 2,13, \quad \Delta_2' = 3,314);$$

$$(98) \quad C_9 = + 1,015 \cdot 10^{-9}.$$

#### D. Beobachtungen der Schwingungsrichtungen.

In den Prismen I und II, sowie auf der Schmalseite von III, wichen die Auslöschungsrichtungen nicht merklich von der Druckrichtung und der zu derselben senkrechten Richtung ab, wie es die Theorie erfordert; auf der Breitseite von Prisma IV war die Doppelbrechung viel zu schwach, um eine Bestimmung der Schwingungsrichtungen zu ermöglichen. Für die  $\parallel D$  durch Prisma III und  $\parallel B$  durch Prisma IV hindurchgehenden Wellen waren dagegen die Auslöschungsrichtungen gegen die Druckrichtung unter Winkeln geneigt, welche von 0, resp.  $90^\circ$  sehr verschieden waren, aber wegen der optisch anomalen Streifen und Flecke nur mit geringer Genauigkeit (von  $1-2^\circ$ ) gemessen werden konnten.

Prisma III. Beobachtungsrichtung  $\parallel D$ . Die Schwingungsrichtung der langsameren Welle, das ist die  $y$ -Axe, bildet nach der Theorie mit der Druckrichtung den Winkel  $\beta_1 = \alpha - \psi$ , wo bei Prisma III  $\alpha = 22\frac{1}{2}^\circ$  und  $\psi$  durch Gl. (85) bestimmt ist, also:



$$(99) \quad \beta_1 = 22\frac{1}{2}^\circ - \frac{1}{2} \arctg \left\{ \frac{a_{44} s_{44}}{(a_{11} - a_{12})(s_{11} - s_{12})} \right\}.$$

Beobachtet wurde  $\beta = 36^\circ 35'$  bis  $37^\circ 53'$ , also etwa  $37\frac{1}{4}^\circ$  im Mittel.

Prisma IV. Beobachtungsrichtung  $\parallel B$ . Die  $z$ -Axe, also die Schwingungsrichtung derjenigen Welle, welche die Geschwindigkeit  $\omega_y$  (d. i. nach (97) die kleinere) besitzt, bildet mit der Druckrichtung ( $L$ ) den Winkel  $\beta_2 = 35^\circ 16' + \theta$ ; nach (93) ist also:

$$(100) \quad \beta_2 = 35^\circ 16' + \frac{1}{2} \arctg \left\{ \frac{4\sqrt{2} a_{44} s_{44}}{a_{44} s_{44} - 3(a_{11} - a_{12})(s_{11} - s_{12})} \right\}.$$

Beobachtet wurde im Mittel  $\beta_2 = 55^\circ 50'$ .

Zum Zwecke der Messung von  $\beta_1$  und  $\beta_2$  wurde der Polarisator so eingestellt, dass das Prisma bei einer Stellung des Analysators ganz dunkel erschien (bis auf die optisch anomalen Stellen); diese Einstellungen wurden wiederholt, nachdem das Prisma um  $180^\circ$  um seine Verticalaxe gedreht worden war.

#### E. Berechnung der Constanten und Prüfung der Theorie.

Zur Berechnung der drei Constanten  $a_{11}$ ,  $a_{12}$ ,  $a_{44}$  wurden nur die an Prisma I und Prisma II beobachteten Grössen  $C_1$ ,  $C_1'$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  und  $C_4$  benutzt, weil beim Prisma III die Orientirung besonders unsicher, und beim Prisma IV die Beobachtungen selbst weniger genau waren. Zunächst wurden die Grössen  $-(a_{11} - a_{12})/(s_{11} - s_{12})$  und  $a_{44} s_{44}$  aus den unter (73), (73'), (80), (84) angegebenen Werthen von  $C_1$ ,  $C_1'$ ,  $C_2 - C_3$  und  $C_4$  nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet; letztere ergibt, wenn man die Gl. (72), (79) und (79'), (83) berücksichtigt:

$$-\frac{a_{11} - a_{12}}{v^2} (s_{11} - s_{12}) = \frac{5(C_1 + C_1') + C_2 - C_3 + 2C_4}{11} = +1,420 \cdot 10^{-8},$$

$$\frac{a_{44} s_{44}}{v^2} = \frac{C_1 + C_1' + 9(C_2 - C_3) - 4C_4}{11} = +0,685 \cdot 10^{-8},$$

woraus folgt:

$$(101) \quad \frac{a_{11} - a_{12}}{v^2} = -0,1722, \quad \frac{a_{44}}{v^2} = +0,0236.$$

Ferner findet man aus den Gleichungen (79) und (79'), wenn man die unter (82) angegebenen Werthe von  $C_2$  und  $C_3$  einsetzt:

$$(101') \quad \frac{a_{11}}{v^2} = + 0,0555, \quad \frac{a_{12}}{v^2} = + 0,2277.$$

Setzt man diese Werthe der Constanten in die Gl. (72), (79), (83), (74), (76), (85–87), (90), (95), (97), (99) und (100) ein, so findet man für die Grössen  $C$  und  $\beta$  Werthe, welche in nachstehender Tabelle als „berechnet“ mit den (aus (73), (73'), (80), (84), (89), (91), (96), (98) entnommenen) beobachteten zusammengestellt sind.

	$C_1 \cdot 10^6$	$C_1' \cdot 10^6$	$(C_2 - C_3) \cdot 10^6$	$C_4 \cdot 10^6$	$C_5 \cdot 10^6$	$C_6 \cdot 10^6$	$C_7 \cdot 10^6$	$C_8 \cdot 10^6$	$C_9 \cdot 10^6$	$\beta_1$	$\beta_2$
Beobachtet	1,414	1,424	0,6865	0,371	0,909	-0,174	0,881	-0,005	1,015	37° 15'	55° 50'
Berechnet	1,420	1,420	0,685	0,368	0,981	-0,133	0,894	+0,017	1,043	35° 22'	54° 21'

Die Uebereinstimmung ist befriedigend; man kann also annehmen, dass die Werthe:

$$a_{11} = + 0,0555 \cdot v^2, \quad a_{12} = + 0,228 \cdot v^2, \quad a_{44} = + 0,0236 \cdot v^2$$

den wahren Werthen ziemlich nahe kommen, d. h. dass die Bestimmungsstücke des Fresnel'schen Ovaloids im deformirten Flussspath in der That durch die Ausdrücke (18), in welchen  $a_{11}$ ,  $a_{12}$ ,  $a_{44}$  die vorstehenden Werthe haben, gegeben sind. Diese Werthe gelten für Natriumlicht. Die Compensatorbeobachtungen an Prisma I wurden auch mit rothem Licht von der Wellenlänge  $652 \cdot 10^{-6}$  angestellt und ergaben für dieses den Werth:

$$\frac{a_{11} - a_{12}}{v^2} = - 0,1711,$$

welcher von dem für Na-Licht gefundenen nur innerhalb der Fehlergrenzen abweicht. Die Grösse  $a_{44}/v^2$  scheint mit der Wellenlänge zuzunehmen, aber nur in geringem Grade (um etwa 3 Proc. vom Grün bis zum Roth).

#### F. Discussion über die gefundenen Resultate.

Die oben angegebenen Werthe von  $a_{11}$ ,  $a_{12}$ ,  $a_{44}$  sind von derselben Grössenordnung, wie die entsprechenden Constanten beim Quarz; die Constante  $a_{12}$  beim Flussspath unterscheidet sich von  $a_{12}$  und  $a_{13} = a_{31}$  beim Quarz sogar nur um etwa  $\frac{1}{8}$  ihres Werthes. Besonders bemerkenswerth ist das Ergebniss, dass  $a_{44}$  positiv ist; denn hierdurch unterscheidet sich das optische Verhalten des Flussspathes bei der Deformation wesentlich von demjenigen eines isotropen Körpers, für welchen

$a_{44} = (a_{11} - a_{12})/2$ , also negativ und dem absoluten Betrage nach viel grösser sein müsste, als der für  $a_{44}$  gefundene Werth. Die Molecüle des Flussspathes müssen demnach hinsichtlich derjenigen Kräfte, welche sie infolge ihrer gegenseitigen Lagenänderung auf die Aethertheilchen ausüben, starke Polarität besitzen. — Der Umstand, dass  $a_{11} - a_{12}$  negativ,  $a_{44}$  dagegen positiv ist, bedingt das merkwürdige Verhalten der Prismen II, III und IV, welches die im Vorhergehenden angegebenen Beobachtungsergebnisse erkennen lassen.<sup>1)</sup> Durch dieses Verhalten (nämlich die von der Druckrichtung stark abweichende Lage der Schwingungsrichtungen bei Prisma III und IV und die grosse Verschiedenheit der relativen Verzögerungen bei verschiedenen Druck- und Beobachtungsrichtungen) erklären sich wohl auch die scheinbar anomalen Erscheinungen, welche Wertheim bei seinen Druckversuchen an Flussspath (wie an Alaun) beobachtet hat; doch lässt sich hierüber nichts Sicheres sagen, da in dem Berichte über die betreffenden Versuche Wertheim's<sup>2)</sup> die Orientirung der comprimirten Prismen nicht angegeben ist. (Vgl. übrigens die Einleitung.)

Vielleicht bietet die Lage der optischen Axen in den Prismen II, III und IV einiges Interesse. Beim Prisma II, wo die Druckrichtung eine Rhombendodekaëdernormale ist, ergibt sich  $\omega_y > \omega_x > \omega_z$  und  $(\omega_x^2 - \omega_z^2)/(\omega_y^2 - \omega_z^2) = 0,349 = \cos^2 53^\circ 55'$ , folglich ist die Ebene der optischen Axen die zur Druckrichtung senkrechte  $yz$ -Ebene und der Winkel zwischen den optischen Axen um die  $y$ -Axe  $= 72^\circ 10'$ . Dieser Winkel ist nahe gleich demjenigen zwischen zwei benachbarten Octaëdernormalen, folglich stehen die optischen Axen nahezu senkrecht zu den der Druckrichtung parallelen Octaëderflächen; dies würde genau der Fall sein, wenn die Relation  $a_{44}s_{11} = -\frac{1}{2}(a_{11} - a_{12})(s_{11} - s_{12})$  bestände. — Lässt man die Druckrichtung, während sie immer einer Würfelfläche, deren Normale die  $z^0$ -Axe sei, parallel bleibt, sich von der Dodekaëder-

1) Ferner folgt daraus, dass der Flussspath durch Compression in der Richtung einer Würfelnormale negativ einaxig, durch Compression parallel einer Octaëdernormale aber positiv einaxig wird. Letztere Thatsache fand sich auch durch Beobachtungen an einem besonders dazu hergestellten kleinen Flusspathwürfel annähernd bestätigt.

2) Wertheim, Compt. rend. 33. p. 576. 1851; 35. p. 276. 1852.

normale gegen eine Würfelnormale hin bewegen, also den früher mit  $\alpha$  bezeichneten Winkel von  $45^\circ$  bis  $0$  abnehmen, so dreht sich die Ebene der optischen Axen um die  $z^0$ -Axe, welche immer die zweite Mittellinie bleibt, um  $45^\circ$  in der entgegengesetzten Richtung; zugleich nimmt der Axenwinkel beständig ab, sodass für  $\alpha = 0$  die beiden optischen Axen mit der Druckrichtung zusammenfallen. Beispielsweise ergibt sich für das Prisma III, bei dem  $\alpha = 22\frac{1}{2}^\circ$  ist,  $2\Omega = 40^\circ 50'$  und die Neigung der Axenebene gegen die Druckrichtung  $= 35^\circ 22'$ . — Bei Prisma IV ist die Ebene der optischen Axen  $\parallel$  der Druckrichtung (und zwar parallel einer Dodekaëderfläche); die eine optische Axe ist nahezu senkrecht zu der Octaëderfläche, in welcher die Druckrichtung liegt, und der Axenwinkel  $2\Omega$  ist, wie bei Prisma II, ungefähr gleich dem Octaëderkantenwinkel (— wobei aber die zweite optische Axe keine krystallographisch ausgezeichnete Richtung ist —); diese eigenthümliche Lage der optischen Axen würde wieder in Strenge eintreten, wenn  $a_{11}s_{44} = -\frac{1}{2}(a_{11} - a_{12})(s_{11} - s_{12})$  wäre.

Hervorzuheben ist noch die Erscheinung, dass durch eine Compression in der Richtung einer Würfelnormale die extraordinäre Welle beschleunigt wird, während die ordinäre in normaler Weise eine Verzögerung erleidet; für Prisma I ergibt sich nämlich  $(\omega^{02} - \omega_y^2)/pv^2 = -0,29 \cdot 10^{-8}$ . Wenn der Druck parallel einer Dodekaëdernormale ausgeübt wird, so werden alle Lichtgeschwindigkeiten verkleinert; demnach muss es zwischen der Würfel- und der Dodekaëdernormale eine bestimmte Druckrichtung geben, für welche die Compression auf  $\omega_y$  gar keinen Einfluss hat, also  $\omega_y = \omega^0$  wird. Der Winkel  $\alpha$ , welchen diese Richtung mit der Würfelnormale bildet, bestimmt sich aus der Gleichung:

$$\cos^2 2\alpha = \frac{[(a_{11} - a_{12})(s_{11} + s_{12}) + 2a_{12}(s_{11} + 2s_{12})]^2 - [a_{44}s_{44}]^2}{[(a_{11} - a_{12})(s_{11} - s_{12})]^2 - [a_{44}s_{44}]^2},$$

man findet aus derselben  $\alpha = 33\frac{1}{2}^\circ$ .

Änderung der Lichtgeschwindigkeit im Flusspath mit der Temperatur. Nimmt man an, dass die thermische Dilatation ebenso wirke, wie die gleich grosse mechanische, so muss die Änderung der Lichtgeschwindigkeit durch eine Erwärmung von  $1^\circ$  gegeben sein durch die Gleichung:

$$\frac{\omega^{02} - \omega^2}{v^2} = - \frac{a_{11} + 2a_{12}}{v^2} \gamma;$$

wo  $\gamma$  den linearen thermischen Ausdehnungscoefficient bezeichnet; nach Benoit ist  $\gamma = 1,796 \cdot 10^{-5}$ . Aus dieser Gleichung ergibt sich, wenn man die oben bestimmten Werthe von  $a_{11}$  und  $a_{12}$  einsetzt, und wenn  $n$  den Brechungscoefficient,  $t$  die Temperatur bezeichnet:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n^3}{2} \cdot \frac{\omega^{02} - \omega^2}{v^2} = - 1,35 \cdot 10^{-5}.$$

Hr. Dufet fand durch directe Beobachtungen<sup>1)</sup>:

$$\frac{dn}{dt} = - 1,34 \cdot 10^{-5}.$$

Demnach erweist sich für Flussspath im Gegensatz zum Quarz die obige Annahme als zutreffend.

Anmerkung. Das im Vorhergehenden erörterte eigenthümliche optische Verhalten des Flusspathes bei einseitigem Drucke lässt es wohl wünschenswerth erscheinen, auch andere reguläre Krystalle in dieser Hinsicht zu untersuchen. Vorläufige Versuche mit Steinsalz und Sylvin zeigten, dass sich ersteres in der erwähnten Beziehung nicht sehr auffallend anders wie ein isotroper Körper zu verhalten scheint, während beim Sylvin ebenso merkwürdige Erscheinungen auftreten, wie beim Flusspath, von welchem er sich aber dadurch unterscheidet, dass für ihn  $(a_{11} - a_{12})(s_{11} - s_{12})$  positiv und  $a_{44}s_{44}$  negativ ist. Da hiernach Flusspath, Steinsalz und Sylvin in Bezug auf das optische Verhalten bei der Compression gewissermaassen drei verschiedene Typen regulärer Krystalle repräsentiren, so habe ich mit einer eingehenderen Untersuchung der beiden letztgenannten Substanzen begonnen und hoffe deren Resultate demnächst mittheilen zu können.

#### Anhang. Bemerkungen über das optische Verhalten des comprimirtten Glases.

Bevor ich die Beobachtungen am Quarz und Flusspath begann, habe ich zur Uebung solche an Spiegelglas angestellt, deren Resultate ich hier noch mittheilen möchte.

1) Dufet, Bull. de la Soc. Min. de Franc. 8. p. 257. 1885.

Die Neumann'schen Formeln lauten, wenn die Druckrichtung zur  $z$ -Axe, die Richtung der Wellennormale zur  $y$ -Axe gewählt und  $\omega_x, \omega_z, \omega^0$  statt  $A, C, G$  geschrieben wird:

$$\omega_x = \omega^0 + q x_x + p (y_y + z_z), \quad \omega_z = \omega^0 + q z_z + p (x_x + y_y);$$

$$\text{es ist: } a_{11} = 2p\omega^0 = \frac{2}{n^2} \frac{p}{\omega^0} \cdot v^2, \quad a_{12} = 2q\omega^0 = \frac{2}{n^2} \frac{q}{\omega^0} \cdot v^2.$$

Für die zu beobachtenden absoluten Verzögerungen  $\delta_x$  und  $\delta_z$  gelten hiernach die Ausdrücke:

$$\delta_x = \frac{D^0}{\lambda} \left\{ (n-1)x_x - n \left[ \frac{q}{\omega^0} x_x + \frac{p}{\omega^0} (y_y + z_z) \right] \right\},$$

$$\delta_z = \frac{D^0}{\lambda} \left\{ (n-1)x_z - n \left[ \frac{q}{\omega^0} z_z + \frac{p}{\omega^0} (x_x + y_y) \right] \right\},$$

oder, da

$$z_z = -\frac{P}{B D E}, \quad x_x = y_y = +\frac{\nu}{E} \frac{P}{B D}$$

ist, wenn  $E$  den Dehnungswiderstand,  $\nu$  das Verhältniss der Quercontraction zur Längsdilatation bezeichnet,

$$(102) \quad \begin{cases} \delta_x = \frac{n P}{\lambda B E} \left\{ \nu \left( 1 - \frac{1}{n} - \frac{q}{\omega^0} \right) + (1 - \nu) \frac{p}{\omega^0} \right\}, \\ \delta_z = \frac{n P}{\lambda B E} \left\{ \nu \left( 1 - \frac{1}{n} - 2 \frac{p}{\omega^0} \right) + \frac{q}{\omega^0} \right\}; \end{cases}$$

$$\text{ferner: } \bar{A} = \frac{B}{P} (\delta_x - \delta_z) = \frac{n}{\lambda E} (1 + \nu) \frac{p - q}{\omega^0}.$$

An einer Platte von der Breite  $B = 5,10$  mm wurden bei der Belastung  $Q = 7550$  folgende absolute Verzögerungen beobachtet.

	L. Rd.	M.	R. Rd.		L. Rd.	M.	R. Rd.
$\delta_x$	7,16 (7,07—7,28)	6,26 (6,20—6,37)	6,02 (5,77—6,19)	$\delta_z$	3,27 (3,14—3,40)	2,94 (2,86—3,06)	2,95 (2,77—3,13)
$a$	12,23	12,42	12,74	$a$	12,31	12,52	12,42
$\delta_x$	0,583	0,503	0,469	$\delta_z$	0,263	0,232	0,235
Mittel:	$\delta_x = + 0,518.$				$\delta_z = + 0,243.$		
	$\delta_x : \delta_z = 2,13.$						

Der Brechungscoefficient war = 1,5188 gefunden (für Na-Licht).

Um hieraus  $p$  und  $q$  berechnen zu können, müsste man die Elasticitätsconstanten  $E$  und  $\nu$  kennen; diese waren aber für die untersuchte Glassorte nicht bestimmt worden, und die nachstehenden Resultate haben daher wenig Werth. Hr. Voigt<sup>1)</sup> hat für „grünes Guinand'sches Glas“  $E = 6\,480\,000$ ,  $\nu = 0,21$  und für „weisses rheinisches Spiegelglas“  $E = 7\,358\,000$ ,  $\nu = 0,2085$  gefunden. Je nachdem die ersteren oder die letzteren Werthe benutzt werden, folgen aus obigem Verhältnisse  $\delta_x : \delta_z = 2,13$  in Verbindung mit dem aus einer Reihe von Compensatormessungen abgeleiteten Werthe  $\bar{A} = 0,428 \cdot 10^{-4}$  nachstehende Werthe von  $p/\omega^0$  und  $q/\omega^0$ , resp.  $a_{11}/v^2$  und  $a_{12}/v^2$ :

1.  $\frac{p}{\omega^0} = +0,194$ ,  $\frac{q}{\omega^0} = +0,105$ ;  $\frac{a_{12}}{v^2} = 0,168$ ,  $\frac{a_{11}}{v^2} = 0,091$ ;
2.  $\frac{p}{\omega^0} = +0,235$ ,  $\frac{q}{\omega^0} = +0,134$ ;  $\frac{a_{12}}{v^2} = 0,204$ ,  $\frac{a_{11}}{v^2} = 0,116$ .

Hiernach liegt für die untersuchte Glassorte  $(p - q)/\omega^0$  wahrscheinlich zwischen den Grenzen  $+0,089$  und  $+0,101$ , oder  $(p - q)/\omega^2$  zwischen  $0,135$  und  $0,153$ ; dieses Resultat weicht nicht sehr erheblich von den Resultaten Neumann's und Mach's ab, welche  $(p - q)/G^2 = +0,126$ , resp.  $+0,134$  fanden. Dass sowohl Neumann als Mach aus ihren Beobachtungen negative Werthe von  $p$  und  $q$  abgeleitet haben, beruht, wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, auf Fehlern bei der Berechnung; das Verhältniss  $\delta_x : \delta_z$  haben beide nahe  $= 2$  gefunden, in annähernder Uebereinstimmung mit meinem Resultate. Neumann's Irrthum besteht in einer unrichtigen Berücksichtigung der Dickenänderung des Glasstreifens bei der Biegung; er setzte nämlich die von der Dickenzunahme  $d'' - d'$  herrührende Verzögerung  $= [(d'' - d')/\lambda] \cdot n$ , während sie  $= [(d'' - d')/\lambda] (n - 1)$  ist. Die Gleichung (a) in § 4 der Neumann'schen Abhandlung<sup>2)</sup> muss demgemäss heissen:

$$A = \frac{\varepsilon}{\lambda} \nu \left\{ \frac{d'}{\nu'} - \frac{d''}{\nu''} + \frac{d'' - d'}{\nu'} \right\} \quad \text{statt:} \quad A = \frac{\varepsilon}{\lambda} \nu \left\{ \frac{d'}{\nu'} - \frac{d''}{\nu''} \right\},$$

und die erste Gleichung auf p. 58 wird:

$$\left( \frac{A'}{A''} - 1 \right) (1 - G) = \left( 3 + 2 \frac{A'}{A''} \right) \frac{p}{G} - \left( 1 + 4 \frac{A'}{A''} \right) \frac{q}{G}.$$

1) W. Voigt, Wied. Ann. 15. p. 497. 1882.

2) Neumann, Abhandl. d. Berl. Acad. von 1841, Th. II.

Aus den von Neumann beobachteten Werthen:

$$\frac{A'}{A''} = 2, \quad \frac{p-q}{G} = + 0,082, \quad G = 0,654$$

ergibt sich dann:

$$\frac{p}{G} = + 0,196, \quad \frac{q}{G} = + 0,114,$$

welche Werthe zwischen den Grenzen liegen, welche ich oben für die von mir untersuchte Glassorte angegeben habe. Die Aenderung der Lichtgeschwindigkeit im Glase durch allseitig gleichen Druck ist hiernach gegeben durch:

$$A = B = C = G'(1 - 0,169 \delta)$$

statt durch:  $A = B = C = G'(1 + 0,158 \delta)$ ,

wo  $\delta$  die cubische Compression bedeutet; es findet also eine Verkleinerung der Lichtgeschwindigkeit statt.<sup>1)</sup> Die im Vorhergehenden angegebenen aus den Beobachtungen Neumann's berechneten Werthe von  $p/G$  und  $q/G$  sind übrigens auch wegen der willkürlichen Annahme über die Elasticitätsconstanten unsicher. In der Arbeit von Hrn. Mach über die Lichtgeschwindigkeit im comprimirtten Glase<sup>2)</sup> ist die Dickenänderung richtig in Rechnung gezogen, und auch die Grössen  $h$  und  $v$  sind noch richtig berechnet. Zufolge der Definition dieser Grössen müssen aber die Gleichungen p. 22 unten heissen:

$$\frac{1}{n+v} = Ca, \quad \frac{1}{n+h} = Cb \quad \text{statt:} \quad \frac{1}{n-v} = Ca, \quad \frac{1}{n-h} = Cb;$$

ferner folgt aus diesen letzteren Gleichungen und den Definitionsgleichungen:

$$Ca = G + p\alpha + q\beta + p\gamma, \quad Cb = G + q\alpha + p\beta + p\gamma,$$

in welchen  $\beta = \gamma = -\frac{1}{2}\alpha$  gesetzt wird, nicht:

$$np = -\frac{2}{5\alpha} \frac{3h-2v}{n}, \quad nq = -\frac{2}{5\alpha} \frac{h+4v}{n},$$

wie in Hrn. Mach's Abhandlung steht, sondern:

$$np = +\frac{2}{5\alpha} \frac{h+4v}{n}, \quad nq = +\frac{2}{5\alpha} \frac{3h+2v}{n}.$$

Wenn man die Formeln  $Ca = 1/(n-v)$ ,  $Cb = 1/(n-h)$  in der angegebenen Weise berichtigt, wird also:

1) Vgl. l. c. p. 59.

2) Mach, Optisch-akustische Versuche, Prag 1873.



$$np = -\frac{2}{5\alpha} \frac{h+4v}{n}, \quad nq = -\frac{2}{5\alpha} \frac{3h+2v}{n};$$

hierin sind  $v$  und  $h$  nach der Definition p. 21 die Zunahmen der Brechungscoefficienten bei der Compression, es ist also  $\alpha$  negativ zu nehmen, wenn für  $h$  und  $v$  die beobachteten positiven Werthe eingesetzt werden. Man erhält dann:

$$np = +0,216, \quad nq = +0,132,$$

während Hr. Mach angibt:  $np = -0,132$ ,  $nq = -0,216$ . Bei der Berechnung von  $h$  und  $v$  hat Hr. Mach den von ihm selbst (durch Beobachtungen in Wasser) bestimmten Werth  $\sigma/\alpha = -v = -0,239$  benutzt, nachher aber in den Gleichungen  $Ca$  und  $Cb$   $\sigma/\alpha = -\frac{1}{4}$  gesetzt. Um consequent zu sein, muss man überall den Werth  $-0,239$  benutzen; dann erhält man:

$$np = \frac{p}{\omega^0} = +0,208, \quad nq = \frac{q}{\omega^0} = +0,123,$$

welche Werthe ebenfalls zwischen jenen Grenzwerten liegen, welche ich oben aus meinen Beobachtungen abgeleitet habe. Uebrigens hat Hr. Mach an einer Stelle seiner Abhandlung ausdrücklich hervorgehoben, dass durch Dehnung des Glases beide Brechungscoefficienten verkleinert würden, während seine Endresultate das Gegentheil enthalten.

Schliesslich mögen mir noch einige Bemerkungen über die kürzlich von Hrn. Kerr veröffentlichte Abhandlung über die Doppelbrechung des gepressten Glases<sup>1)</sup> gestattet sein. Hr. Kerr verweist in der Einleitung hinsichtlich einer Kritik der Neumann'schen Theorie auf Verdet's „Optique physique“, worin jene Theorie nur wegen des von Neumann benutzten Werthes  $v = \frac{1}{4}$  verworfen wird, und sagt dann, er müsse von seinem experimentellen Standpunkte aus bemerken, dass Neumann's Schlüsse den Thatsachen widersprechen. Was Hr. Kerr hiermit meint, ist nicht recht ersichtlich; vermuthlich bezieht sich seine Bemerkung nur auf die numerischen Endresultate Neumann's. — Hr. Kerr hat die absoluten Verzögerungen der beiden sich senkrecht zur Druckrichtung fortpflanzenden Wellen mittelst des Jamin'schen Compensators gemessen und sich dabei zur Hervorbringung der Interferenzstreifen einer meines Wissens vorher noch nicht angewendeten

1) Kerr, Phil. Mag. 26. Octoberheft. 1883.

Methode bedient. Er hat, wie Neumann und Mach, gefunden, dass bei der Beobachtung in Luft die Verschiebung derjenigen Interferenzstreifen, welche von der parallel der Druckrichtung polarisirten Welle herrühren, doppelt so gross ist, als diejenige des anderen Interferenzstreifensystemes. Die Dickenänderung wurde durch Beobachtungen in Wasser eliminiert. Hr. Kerr gelangt zu dem Resultate, dass die Geschwindigkeit der parallel der Druckrichtung polarisirten Welle durch die Compression verkleinert, diejenige der senkrecht dazu polarisirten Welle aber gar nicht geändert wurde. Aus diesem Resultate folgt, wenn man die Neumann'sche Theorie annimmt, die Relation  $q/\omega = 2\nu \cdot p/\omega$ , welche für das von Hrn. Mach untersuchte Glas nicht besteht. Eine numerische Berechnung von  $p$  und  $q$  gestatten die von Hrn. Kerr mitgetheilten Beobachtungsergebnisse nicht, weil die Dimensionen der benutzten Glasprismen nicht genau genug angegeben sind; man kann aber infolge der obigen Relation  $p$  und  $q$  durch  $n$  und  $\nu$  ausdrücken und erhält:

$$\frac{p}{\omega} = \frac{\nu(n-1)}{n(1-\nu-2\nu^2)}, \quad \frac{q}{\omega} = \frac{2\nu^2(n-1)}{n(1-\nu-2\nu^2)}.$$

Setzt man  $n = 1,53$ ,  $\nu = 0,25$ , so wird  $p/\omega = + 0,138$ ,  $q/\omega = + 0,069$ . Um Werthe zu erhalten, welche mit den aus Neumann's, Mach's und meinen Beobachtungen berechneten einigermaassen übereinstimmen, müsste man für  $\nu$  einen sehr grossen Werth, etwa 0,3, annehmen; für  $\nu = 0,3$  wird z. B.  $p/\omega = 0,200$ ,  $q/\omega = 0,120$ . Uebrigens ist es ja auch wahrscheinlich, dass  $p$  und  $q$  für verschiedene Glassorten in ähnlichem oder noch stärkerem Grade variiren, wie z. B. die Elasticitätsconstanten, um so mehr, da nach den Beobachtungen von Fizeau<sup>1)</sup> und den neueren von Hrn. Müller<sup>2)</sup> die Aenderung des Brechungscoefficienten mit der Temperatur bei verschiedenen Glassorten sehr verschieden ist.

1) Fizeau, Ann. de chim. et de phys. (3) 66. p. 429.

2) Müller, Publik. des astrophys. Observ. zu Potsdam, 1885. 4. p. 151.

### III. Ueber die Fortleitung electrischer Wellen durch Drähte; von H. Hertz.

(Hierzu Taf. V Fig. 1–2.)

Fliesst ein unveränderlicher electrischer Strom in einem cylindrischen Drahte, so erfüllt er jeden Theil des Querschnittes mit gleicher Stärke. Ist aber der Strom veränderlich, so bewirkt die Selbstinduction eine Abweichung von dieser einfachsten Vertheilung. Denn da die mittleren Theile des Drahtes von allen übrigen im Mittel weniger entfernt sind, als die Theile des Randes, so stellt sich die Induction den Veränderungen des Stromes in der Mitte des Drahtes stärker entgegen als am Rande, und infolge hiervon wird die Strömung die Randgebiete bevorzugen. Wenn der Strom seine Richtung einige hundertmal in der Secunde wechselt, kann die Abweichung von der normalen Vertheilung schon nicht mehr unmerklich sein; diese Abweichung wächst schnell mit der Zahl der Stromwechsel, und wenn gar die Strömung ihre Richtung viele Millionen mal in der Secunde wechselt, so muss nach der Theorie fast das ganze Innere des Drahtes stromfrei erscheinen und die Strömung sich auf die nächste Umgebung der Grenze beschränken. In solchen äussersten Fällen ist nun offenbar die vorgetragene Auffassung des Vorgangs nicht ohne physikalische Schwierigkeiten und es treten die Vorzüge einer anderen Auffassung der Sache hervor, welche wohl zuerst von den Herren O. Heaviside<sup>1)</sup> und J. H. Poynting<sup>2)</sup> als die richtige Interpretation der auf diesen Fall angewendeten Maxwell'schen Gleichungen gegeben worden ist. Nach dieser Auffassung pflanzt sich die electrische Kraft, welche den Strom bedingt, überhaupt nicht in dem Drahte selber fort, sondern tritt unter allen Umständen von aussen her in den Draht ein und breitet sich in dem Metall verhältnissmässig langsam und nach ähnlichen Gesetzen aus, wie Temperaturänderungen in einem wärme-

1) O. Heaviside, *Electrician*, Januar 1885; *Phil. Mag.* 25. p. 153. 1888.

2) J. H. Poynting, *Phil. Trans.* 2. p. 277. 1885.

leitenden Körper. Es wird also, wenn die Kräfte in der Umgebung des Drahtes die Richtung beständig ändern, die Wirkung dieser Kräfte sich nur auf eine sehr kleine Tiefe in das Metall hinein erstrecken; je langsamer die Schwankungen werden, desto tiefer wird die Wirkung eindringen, und wenn endlich die Aenderungen unendlich langsam erfolgen, hat die Kraft Zeit, das ganze Innere des Drahtes mit gleichmässiger Stärke zu füllen.

Wie wir nun auch immer das Ergebniss der Theorie auffassen wollen, eine wichtige Frage ist, ob es mit der Wirklichkeit übereinstimme. Da ich in den Versuchen, welche ich über die Ausbreitung der electricischen Kraft anstellte, electricische Wellen in Drähten benutzte, welche von ausserordentlich kurzer Periode waren, so lag es nahe, an diesen die Richtigkeit der gezogenen Folgerungen zu prüfen. In der That fand sich die Theorie bestätigt durch die Versuche, welche jetzt beschrieben werden sollen, und man wird finden, dass diese wenigen Versuche genügen, um die Auffassung der Herren Heaviside und Poynting im höchsten Grade nahezulegen. Verwandte Versuche mit verwandten Ergebnissen, aber mit ganz anderen Hilfsmitteln, sind schon von Hrn. O. J. Lodge<sup>1)</sup> angestellt worden, hauptsächlich im Interesse der Theorie der Blitzableiter. Bis zu welchem Punkt die Folgerungen zutreffend sind, welche von Hrn. Lodge in dieser Richtung aus seinen Versuchen gezogen wurden, dürfte in erster Reihe von der Geschwindigkeit abhängen, mit welcher im Blitze thatsächlich die Aenderungen der electricischen Zustände erfolgen.

Die Apparate und Methoden, welche hier erwähnt werden, sind dieselben, welche ich in früheren Arbeiten<sup>2)</sup> ausführlich beschrieben habe. Die benutzten Wellen waren solche, welche in Drähten einen Abstand der Knoten von nahezu 3 m hatten.

1. Wirkt ein primärer Leiter durch den Luftraum hindurch auf einen secundären Leiter, so wird man nicht

1) O. J. Lodge, Journ. of the Soc. of Arts. May 1888; Phil. Mag. 26. p. 217. 1888.

2) H. Hertz, Wied. Ann. 34. p. 551. 1888.

zweifeln, dass die Wirkung in den letzteren von aussen her eindringt. Denn es kann als feststehend angesehen werden, dass die Wirkung sich im Luftraume von Punkt zu Punkt fortpflanzt, dieselbe wird also zuerst die äusseren Grenzen des Leiters treffen müssen, ehe sie auf das Innere zu wirken vermag. Nun erweist sich aber eine geschlossene Metallhülle als völlig undurchlässig für die Wirkung. Stellen wir den secundären Leiter in so günstiger Stellung neben dem Leiter auf, dass wir Funken von 5—6 mm Länge erhalten, und umgeben ihn nun mit einem geschlossenen Kasten aus Zinkblech, so lassen sich nicht mehr die geringsten Funken wahrnehmen. Ebenso verschwinden die Funken, wenn wir den primären Leiter vollständig mit einem metallischen Kasten umgeben. Bei relativ langsamen Stromschwankungen wird bekanntlich die Integralkraft der Induction durch eine metallische Schutzhülle überhaupt nicht beeinträchtigt. Hierin liegt für den ersten Anblick ein Widerspruch mit den gegenwärtigen Erfahrungen. Doch ist derselbe nur ein scheinbarer und löst sich durch Betrachtung der zeitlichen Verhältnisse. In ähnlicher Weise schützt eine die Wärme schlecht leitende Hülle ihr Inneres vollständig gegen schnelle Schwankungen der äusseren Temperatur, weniger gegen langsame Schwankungen, und gar nicht gegen eine dauernde Erhöhung oder Erniedrigung derselben. Je dünner die Hülle, je schnelleren Schwankungen gestattet sie eine Einwirkung auf das Innere. Auch in unserem Falle muss offenbar die electrische Wirkung in das Innere eindringen, wenn wir nur die Stärke des Metalles hinreichend verringern. Doch gelang es mir nicht, auf einfache Weise die erforderliche Dünne zu erreichen; ein mit Stanniol überzogener Kasten schützte noch vollständig, und ebenso ein Kasten aus Goldpapier, wenn nur Sorge getragen war, dass die Ränder der einzelnen Papiere sich wirklich leitend berührten. Hierbei war die Dicke des leitenden Metalles kaum auf  $\frac{1}{20}$  mm zu schätzen. Ich zog nun die schützende Hülle so eng wie möglich um den secundären Leiter zusammen. Zu dem Ende wurde seine Funkenstrecke auf etwa 20 mm erweitert und, um gleichwohl electrische Bewegungen in ihm wahrnehmen zu können, eine Hilfsfunkenstrecke gerade gegenüber der gewöhnlich benutzten

angebracht. Die Funken in dieser waren dann zwar nicht so lang wie in der eigentlichen Funkenstrecke, da nun die Wirkung der Resonanz wegfiel, sie waren aber immer noch recht lebhaft. Nach dieser Vorbereitung wurde der Leiter vollständig umgeben mit einer möglichst dünnen röhrenförmigen leitenden Hülle, welche ihn nicht berührte, ihm aber so nahe als möglich war, und in der Nähe der Hilfsfunkenstrecke, um dieselbe benutzen zu können, durch ein Drahtnetz gebildet wurde. Zwischen den Polen dieser Hülle traten ebenso lebhaft Funken auf, wie vorher in dem secundären Leiter selbst, in dem eingeschlossenen Leiter aber liess sich nicht die geringste electricische Bewegung erkennen. Es schadet dem Erfolge auch nicht, wenn die Hülle den Leiter in einzelnen Punkten berührt; die Isolirung beider voneinander ist nicht nöthig, um den Versuch gelingen zu lassen, sondern um ihm seine Beweiskraft zu geben. Offenbar können wir in der Vorstellung die Hülle noch enger um den Leiter zusammenziehen, als es in der Ausführung möglich ist, ja wir können sie mit der äussersten Schicht desselben zusammenfallen lassen. Obgleich also die electricischen Erregungen an der Oberfläche unseres Leiters so kräftig sind, dass sie Funken von 5—6 mm ergeben, herrscht doch schon etwa  $\frac{1}{20}$  mm unterhalb der Oberfläche so vollkommene Ruhe, dass es nicht möglich ist, die kleinsten Funken zu erhalten. Es wird uns so die Vermuthung nahe gelegt, dass das, was wir inducirte Strömung in dem secundären Leiter nennen, ein Vorgang sei, welcher sich im wesentlichen in seiner Umgebung abspielt, sein Inneres aber kaum in Mitleidenschaft zieht.

2. Man könnte zugeben, dass sich dieses also verhalte, wenn die electricische Erregung durch den nichtleitenden Raum zugeführt werde, aber behaupten, dass es eine andere Sache sei, wenn sich dieselbe, wie man zu sagen pflegt, in einem Leiter fortgepflanzt habe. Stellen wir neben die eine Endplatte unseres primären Leiters eine leitende Platte, und befestigen wir an dieselbe einen langen geraden Draht; wir haben in den früheren Versuchen bereits gesehen, wie sich mit Hülfe dieses Drahtes die Wirkung der primären Schwingung auf grosse Entfernungen fortleiten lässt. Die gewöhnliche

Anschauung ist, dass dabei eine Welle im Drahte fortschreite. Wir wollen aber zu zeigen versuchen, dass sich alle Aenderungen auf den äusseren Raum und die Oberfläche beschränken, und dass das Innere des Drahtes von der vorübergehenden Welle nichts weiss. Ich stellte zuerst Versuche in der folgenden Weise an. Aus der Drahtleitung wurde ein Stück von 4 m Länge entfernt und ersetzt durch zwei Streifen von Zinkblech von 4 m Länge und 10 cm Breite, welche flach auf einander gelegt, und deren sich berührende Enden fest miteinander verbunden wurden. Zwischen die Streifen längs der Mittellinie derselben und also von ihrem Metall fast völlig umgeben, wurde auf die ganze Länge von 4 m ein mit Guttapercha überzogener Kupferdraht gelegt. Es war für die Versuche gleichgültig, ob die äusseren Enden dieses Drahtes mit den Streifen leitend verbunden oder von diesen isolirt waren, doch waren meistens die Enden mit den Zinkstreifen verlöthet. Der Kupferdraht war in der Mitte durchschnitten, und seine Enden führten, umeinander gewunden, aus dem Zwischenraum der Streifen heraus zu einer feinen Funkenstrecke, welche erkennen lassen sollte, ob in dem Draht eine electriche Bewegung stattfindet. Wurden durch die ganze Vorrichtung möglichst kräftige Wellen geleitet, so war gleichwohl in der Funkenstrecke nicht die geringste Wirkung wahrzunehmen. Wurde darauf aber der Kupferdraht an irgend einer Stelle auf eine Strecke von einigen Decimetern soweit hervorgezerrt, dass er nur ein wenig aus dem Zwischenraum der Streifen herausah, so traten sofort Funken auf. Je weiter und auf eine je längere Strecke hin der Kupferdraht über den Rand der Zinkstreifen hin vorsprang, desto lebhafter waren die Funken. Es trugen also nicht die ungünstigen Widerstandsverhältnisse die Schuld, dass wir vorher keine Funken hatten, denn diese Verhältnisse haben sich nicht geändert, sondern es war vorher der Draht im Inneren der leitenden Masse dem von aussen kommenden Einflusse entzogen. Auch haben wir nur nöthig, den vorspringenden Theil des Drahtes mit ein wenig Stanniöl zu umhüllen, welches mit dem Zinkstreifen in leitender Verbindung steht, um die Funken sofort wieder aufzuheben. Wir haben dadurch den Kupferdraht in das Innere des



Leiters zurückgebracht. Führen wir um das aus dem Zwischenraum hervorstehende Stück des Guttaperchadrahtes einen anderen Draht in etwas grösserem Bogen herum, so werden die Funken ebenfalls vermindert, der zweite Draht fängt dem ersteren gewissermassen die Einwirkung von aussen ab. Ja, man kann sagen, dass in ähnlicher Weise der Rand des Zinkstreifens selber der Mitte des Streifens die Induction abfängt. Denn entfernen wir jetzt den einen der Streifen und lassen den Guttaperchadraht einfach auf dem anderen aufliegen, so nehmen wir zwar stets Funken in dem Drahte wahr, dieselben sind aber äusserst schwach in der Mitte des Streifens, viel kräftiger in der Nachbarschaft des Randes. Wie bei der Vertheilung durch electrostatische Influenz die Electricität sich vorzugsweise an dem scharfen Rande des Streifens anhäufen würde, so scheint sich hier die Strömung vorzugsweise längs des Randes zu bewegen. Hier wie dort kann man sagen, dass die äusseren Theile die inneren vor dem von aussen kommenden Einfluss schützen.

Etwas reinlichere Versuche mit gleicher Beweiskraft sind die folgenden. Ich schaltete in die wellenführende Leitung einen sehr dicken Kupferdraht von 1,5 m Länge ein, dessen Enden zwei kreisförmige metallene Scheiben von 15 cm Durchmesser trugen. Der Draht ging durch die Mittelpunkte der Scheiben, die Ebene der Scheiben stand senkrecht auf dem Drahte, jede der Scheiben trug an ihrem Rande 24 Löcher in gleichen Abständen. In den Draht wurde eine Funkenstrecke eingeschaltet. Wenn die Wellen den Draht durchliefen, erregten sie Funken bis zu 6 mm Länge. Nun wurde zwischen zwei correspondirenden Löchern der Scheiben ein dünner Kupferdraht ausgespannt. Dadurch sank die Länge der Funken auf 3,2 mm. Es änderte übrigens nichts, wenn statt des dünnen Drahtes ein dicker, oder wenn statt des einen Drahtes ihrer vierundzwanzig genommen wurden, sobald dieselben unmittelbar nebeneinander durch dieselben beiden Löcher gezogen wurden. Anders aber war es, wenn die Drähte auf den Rand der Scheiben vertheilt wurden. Wurde dem ersten Draht gegenüber ein zweiter eingefügt, so sank die Funkenlänge auf 1,2 mm. Wurden zwei weitere Drähte in den mittleren Lagen hinzu-



gethan, so ging die Funkenlänge auf 0,5 mm zurück; die Einschaltung weiterer vier Drähte in die Mittellagen liess kaum Funken von 0,1 mm bestehen; nach Einschaltung aller 24 Drähte in gleichen Abständen waren durchaus keine Funken mehr im Inneren wahrzunehmen. Der Widerstand des inneren Drahtes war gleichwohl viel kleiner, als der aller äusseren Drähte zusammen genommen, auch haben wir noch besonders gezeigt, dass es auf diesen Widerstand nicht ankommt. Stellen wir neben der entstandenen Drahtrohre als Nebenschluss eine Leitung her, welche der im Inneren der Röhre befindlichen Leitung vollkommen gleich ist, so haben wir in ersterer lebhaftere Funken, in letzterer durchaus keine. Erstere ist ungeschützt, letztere geschützt durch das Drahtrohr. Wir haben hier ein electrodynamisches Analogon zu dem electrostatischen Versuch, welcher unter dem Namen des electrischen Vogelbauers bekannt ist. Ich änderte nunmehr den Versuch in der Weise ab, welche durch die Fig. 1 erläutert wird. Die beiden Scheiben wurden so nahe zusammengerückt, dass sie mit den zwischen ihnen gespannten Drähten einen zur Aufnahme des Funkenmikrometers eben noch genügenden Drahtkäfig *A* bildeten. Die eine Scheibe  $\alpha$  blieb mit dem Mitteldrahte leitend verbunden, die andere  $\beta$  wurde durch einen ringförmigen Einschnitt von ihm isolirt und dafür mit einem leitenden Rohre  $\gamma$  verbunden, welches, von dem Mitteldraht isolirt, denselben auf eine Strecke von 1,5 m hin vollständig umgab. Das freie Ende des Rohres  $\delta$  wurde dann mit dem Mitteldrahte leitend verbunden. Es befindet sich nunmehr wieder der Draht mit seiner Funkenstrecke im metallisch geschützten Raume, und es erscheint nach dem vorigen nur selbstverständlich, dass sich in dem Drahte nicht die geringste electrische Bewegung zu erkennen gibt, man mag nun die Wellen in dem einen oder in dem anderen Sinne durch die Vorrichtung leiten. Insofern also bietet diese Anordnung nichts Neues, sie hat aber vor der vorigen den Vorzug, dass wir das schützende Metallrohr  $\gamma$  durch Röhren von immer geringerer Wandstärke ersetzen können, um zu untersuchen, welche Wandstärke noch genügt, den Einfluss von aussen abzuhalten. Sehr dünne Messingröhren, Röhren von Stanniol und Röhren von unechtem

Schaumgold erwiesen sich noch als vollkommen schützend. Nun nahm ich Glasröhren, welche auf chemischem Wege versilbert worden waren, und da war es allerdings leicht, Röhren von solcher Dünne herzustellen, dass trotz ihres Schutzes lebhaft Funken im Mitteldraht auftraten. Aber es zeigten sich Funken doch nur dann, wenn die Silberschicht schon nicht mehr völlig undurchlässig für Licht und sicherlich dünner als  $\frac{1}{100}$  mm war. Nicht in der Wirklichkeit, aber in der Vorstellung, können wir die Schutzhülle sich mehr und mehr um den Draht zusammenziehen und schliesslich mit seiner Oberfläche zusammenfallen lassen; wir dürfen wohl sicher sein, dass sich hierbei nichts Wesentliches mehr ändern wird. Wenn also die wirklichen Wellen auch noch so lebhaft um den Draht spielen, so ist doch sein Inneres völlig in Ruhe, und die Wirkung der Wellen dringt kaum viel tiefer in das Innere des Drahtes ein, als das Licht, welches von seiner Oberfläche reflectirt wird. Den eigentlichen Sitz dieser Wellen werden wir also auch nicht im Drahte suchen dürfen, sondern eher vermuthen, dass er in seiner Umgebung sich befindet, und statt zu sagen, dass unsere Wellen sich im Drahte fortpflanzen, werden wir besser sagen, dass dieselben an dem Drahte entlang gleiten.

Statt in die Drahtleitung, in welcher wir indirect Wellen erregen, können wir die zuletzt beschriebene Vorrichtung auch in den einen Zweig unseres primären Leiters selbst einschalten. In solchen Versuchen erhielt ich die gleichen Resultate wie in den bisherigen. Auch unsere primäre Schwingung erfolgt also, ohne den Leiter, um welchen sie spielt, anders als in seiner äussersten Oberflächenschicht zu betheiligen<sup>1)</sup>, auch ihren Sitz werden wir nicht im Inneren des Leiters suchen dürfen.

An unsere letzten Erfahrungen über die Drahtwellen wollen wir noch eine Bemerkung knüpfen, welche die Ausführung der Versuche betrifft. Wenn unsere Wellen ihren

---

1) Die Berechnung der Selbstinduction derartiger Leiter unter der Annahme gleichförmiger Stromdichte im Inneren muss also zu ganz unzuverlässigen Resultaten führen. Es ist zu verwundern, dass die unter so fehlerhaften Voraussetzungen gewonnenen Resultate doch annähernd mit der Wirklichkeit übereinzustimmen scheinen.

Sitz in der Umgebung des Drahtes haben, so wird die an einem einzelnen Draht entlang gleitende Welle sich nicht allein durch die Luft, sondern, da ihre Wirkung sich auf grosse Entfernung hin erstreckt, zum Theil auch in den benachbarten Wänden, dem Fussboden u. s. w. fortpflanzen und so zu einer verwickelten Erscheinung werden. Stellen wir aber gegenüber den beiden Polen unseres primären Leiters in genau gleicher Weise zwei Hülfsplatten auf, verbinden mit jeder derselben einen Draht und führen beide Drähte gerade und parallel miteinander auf gleiche Entfernung fort, so macht sich die Wirkung der Wellen nur in der Nähe des Zwischenraums beider Drähte geltend. Die Welle eilt also auch lediglich in dem Zwischenraume der Drähte fort. Wir können also Sorge tragen, dass die Fortpflanzung lediglich durch die Luft oder einen anderen Isolator erfolge, und die Versuche werden bei dieser Anordnung bequemer und reiner. Uebrigens ergeben sich dabei nahezu dieselben Wellenlängen, wie in einzelnen Drähten, sodass auch bei solchen die Wirkung der Störungen nicht erheblich zu sein scheint.

3. Aus dem bisher Vorgetragenen dürfen wir schliessen, dass schnelle electrische Schwingungen völlig unfähig sind, Metallschichten von einiger Dicke zu durchdringen, und dass es daher auf keine Weise möglich ist, mit Hülfe solcher Schwingungen im Inneren geschlossener metallischer Hüllen Funken zu erregen. Sehen wir also durch solche Schwingungen Funken erzeugt im Inneren von Metallhüllen, welche beinahe, aber nicht vollständig geschlossen sind, so werden wir schliessen müssen, dass die electrische Erregung einge- drungen sei durch die vorhandenen Oeffnungen. Diese Auffassung ist auch richtig, aber sie widerspricht in einzelnen Fällen der üblichen Anschauung so vollkommen, dass man sich erst durch besondere Versuche bewegen lässt, die übliche Anschauung zu Gunsten der neuen zu verlassen. Wir wollen einen hervorragenden Fall dieser Art herausgreifen, und indem wir für diesen die Richtigkeit unserer Anschauung zur Gewissheit erheben, dieselbe auch für alle übrigen Fälle wahrscheinlich machen. Wir nehmen wieder die Vorrichtung, welche wir im vorigen Abschnitte beschrieben und in Fig. 1

abgebildet haben, nur unterlassen wir es jetzt, bei  $\delta$  die schützende Röhre mit dem Mitteldraht in Verbindung zu setzen. Nun leiten wir den Wellenzug in der Richtung von  $A$  gegen  $\delta$  durch die Vorrichtung. Wir erhalten jetzt lebhaft Funken aus  $A$ , dieselben sind von ähnlicher Stärke, als hätten wir die Funkenstrecke ohne allen Schutz in die Drahtleitung eingeschaltet. Die Funken werden auch nicht wesentlich kleiner, wenn wir das Rohr  $\gamma$ , ohne sonst etwas zu ändern, bedeutend, etwa auf 4 m verlängern. Nach der üblichen Auffassung wird man sagen: die bei  $A$  ankommende electriche Welle durchsetze mit Leichtigkeit die dünne und gut leitende Metallscheibe  $\alpha$ , überspringe dann die Funkenstrecke bei  $A$  und pflanze sich in dem mittleren Draht fort. Nach unserer Auffassung müssen wir dagegen den Vorgang in folgender Weise schildern. Die bei  $A$  ankommende Welle ist durchaus unvermögend, die Metallscheibe zu durchdringen, sie gleitet also an derselben auf die Aussenseite der Vorrichtung über und pflanzt sich längs derselben fort bis zu dem 4 m entfernten Punkte  $\delta$ . Hier theilt sie sich; ein Theil, welcher uns jetzt nichts angeht, pflanzt sich sogleich an dem geraden Drahte fort, ein anderer aber biegt in das Innere der Röhre ein und läuft hier in dem Luftraume zwischen Röhre und Mitteldraht die 4 m zurück bis zu der Funkenstrecke in  $A$ , wo er nunmehr den Funken erregt. Dass unsere Auffassung, obwohl verwickelter, dennoch die richtige ist, beweisen wir durch die folgenden Versuche. Erstens verschwindet jede Spur der Funken in  $A$ , sobald wir die Oeffnung bei  $\delta$ , sei es auch nur durch eine Kapsel von Stanniol, verschliessen. Unsere Wellen haben nur eine Wellenlänge von 3 m, ehe ihre Wirkung bis zum Punkte  $\delta$  gekommen ist, ist sie bei  $A$  schon auf Null zurückgegangen und hat das Zeichen gewechselt. Welchen Einfluss könnte also der entfernte Verschluss bei  $\delta$  auf den Funken in  $A$  hervorbringen, wenn letzterer wirklich sogleich beim Vorübergang der Welle aus der Metallwand hervorbräche? Zweitens verschwinden die Funken, wenn wir den Mitteldraht noch innerhalb des Rohres  $\gamma$  oder in der Oeffnung  $\delta$  selbst endigen lassen, treten aber auf, wenn wir das Ende des Drahtes auch nur um 20–30 cm aus der Oeffnung hervorragen lassen.

Welchen Einfluss könnte diese unbedeutende Verlängerung des Drahtes auf die Funken in *A* haben, wenn nicht das hervorragende Ende des Drahtes eben das Mittel wäre, durch welches ein Theil der Welle aufgefangen und durch die Oeffnung  $\delta$  in das Innere eingeführt wird? Wir schalten drittens zwischen *A* und  $\delta$  in den Mitteldraht eine zweite Funkenstrecke *B* ein, welche wir ganz ebenso mit einem Drahtnetz umgeben, wie *A*. Machen wir den Polabstand in *B* so gross, dass keine Funken mehr übergehen können, so ist es auch nicht mehr möglich, in *A* merkliche Funken zu erhalten. Verhindern wir aber in gleicher Weise den Uebergang der Funken *A*, so hat dies kaum einen Einfluss auf die Funken in *B*. Es ist also der Uebergang in *B* Vorbedingung für den in *A*, nicht aber der Uebergang in *A* Vorbedingung für den in *B*. Die Richtung der Fortpflanzung im Inneren ist also von *B* nach *A*, nicht von *A* nach *B*.

Wir können indessen weitere Beweise beibringen, welche überzeugender sind. Wir wollen verhindern, dass die von  $\delta$  gegen *A* zurückeilende Welle ihre Energie in der Funkenbildung erschöpfe, indem wir die Funkenstrecke entweder verschwindend klein oder sehr gross machen. In diesem Falle wird die Welle in *A* reflectirt werden und nun wiederum von *A* gegen  $\delta$  hin fortschreiten. Dabei muss sie aber mit den ankommenden Wellen sich zu stehenden Schwingungen zusammensetzen und Knoten und Bäuche bilden. Gelingt es uns, dieselben nachzuweisen, so werden wir nicht mehr an der Richtigkeit unserer Auffassung zweifeln. Zu diesem Nachweise müssen wir allerdings unserem Apparate etwas andere Dimensionen geben, um electrische Resonatoren in sein Inneres einführen zu können. Ich leitete also den Mitteldraht durch die Axe einer cylindrischen Röhre von 5 m Länge und 30 cm Durchmesser. Dieselbe war nicht aus massivem Metall gefertigt, sondern aus 24 Kupferdrähten hergestellt, welche parallel miteinander längs der Mantelfläche über sieben in gleichen Abständen aufgestellte Kreisinge von starkem Draht ausgespannt waren, wie es Fig. 2 vorstellt. Den zu benutzenden Resonator bildete ich in folgender Weise: Aus Kupferdraht von 1 mm Stärke wurde eine dichte Spirale von 1 cm Durchmesser gerollt, von dieser

wurden etwa 125 Windungen genommen, etwas gereckt und zu einem Kreise von 12 cm Durchmesser gebogen; zwischen die freien Enden wurde eine verstellbare Funkenstrecke eingeschaltet. Besondere Versuche hatten ergeben, dass dieser Kreis mit den 3 m langen Drahtwellen in Resonanz war, und doch war er hinreichend klein von Umfang, um zwischen den Mitteldraht und den Mantel der Röhre eingeführt zu werden. Waren zunächst beide Enden der Röhre offen, und wurde dann der Resonator so in den Zwischenraum gehalten, dass seine Ebene den Mitteldraht aufnahm, und dass seine Funkenstrecke nicht gerade nach innen oder nach aussen gerichtet, sondern dem einen oder dem anderen Ende der Röhre zugewandt war, so waren in ihm lebhafte Funken von  $\frac{1}{2}$ —1 mm Länge vorhanden. Wurden nun beide Enden der Röhre durch vier kreuzweise gespannte, mit der Mittelleitung verbundene Drähte verschlossen, so waren im Innern nicht die kleinsten Funken mehr aufzufinden, ein Beweis, dass das Netzwerk der Röhre für unsere Versuche hinreichend dicht ist. Nunmehr wurde der Verschluss auf der Seite  $\beta$  der Röhre, auf derjenigen nämlich, welche dem Ursprung der Wellen abgekehrt war, entfernt. Unmittelbar neben dem noch vorhandenen Verschluss, also an der Stelle  $\alpha$ , welche der Funkenstrecke  $A$  unserer früheren Versuche entspricht, waren auch jetzt keine Funken im Resonator wahrzunehmen. Entfernte man sich aber von dieser Stelle gegen  $\beta$  hin, so traten Funken auf, wurden sehr lebhaft in 1,5 m Entfernung von  $\alpha$ , nahmen dann wieder ab, erloschen fast völlig in 3 m Entfernung, um dann bis ans Ende der Röhre wieder zu wachsen. Wir finden unsere Vermuthung also bestätigt. Dass wir am geschlossenen Ende einen Knoten finden, ist gerechtfertigt, denn an der metallischen Verbindung zwischen Mitteldraht und Mantel muss die electriche Kraft zwischen beiden nothwendig Null sein. Anders ist es, wenn wir an dieser Stelle unmittelbar neben dem Verschluss die Mittelleitung zerschneiden und eine Lücke von einigen Centimetern einschalten. In diesem Falle wird die Welle mit entgegengesetzter Phase wie vorher reflectirt, und wir haben bei  $\alpha$  einen Bauch zu erwarten. In der That finden wir nun hier lebhafte Funken im Resonator; dieselben wer-

den aber schnell kleiner, wenn wir uns gegen  $\beta$  hin von  $\alpha$  entfernen, verschwinden fast gänzlich in 1,5 m Abstand, werden wieder lebhaft in 3 m Abstand und lassen wiederum in 4,5 m Abstand, also 0,5 m von dem offenen Ende der Röhre einen zweiten Knoten deutlich erkennen. Die Bäuche und Knoten, welche wir beschrieben haben, liegen in festen Abständen vom geschlossenen Ende und verschieben sich mit diesem, sind übrigens aber gänzlich unabhängig von den Vorgängen ausserhalb des Rohres, z. B. von den hier etwa hervorgerufenen Knoten und Bäuchen. Die Erscheinungen treten auch genau in gleicher Weise auf, wenn wir die Welle in der Richtung vom offenen zum geschlossenen Ende das System durchlaufen lassen; ihr Interesse ist alsdann nur deshalb ein geringeres, weil die Art der Ausbreitung der Welle in diesem Fall weniger von der üblichen Vorstellung abweicht, als in dem Falle, welchen wir näher ins Auge gefasst haben. Lässt man beide Enden des Rohres offen, den Mitteldraht unzertheilt und erzeugt nun in dem ganzen System stehende Wellen mit Knoten und Bäuchen, so findet man stets zu jedem Knoten ausserhalb des Rohres einen correspondirenden Knoten im Innern, ein Beweis, dass die Fortpflanzung innerhalb und ausserhalb wenigstens nahezu mit gleicher Geschwindigkeit erfolgt.

Ueberblickt man die Versuche, welche wir beschrieben, und die Deutung, welche wir denselben gegeben haben, ferner die Auseinandersetzungen der in der Einleitung genannten Forscher, so muss besonders ein Unterschied der hier vertretenen Auffassung gegen die übliche Anschauung auffallen. In der letzteren erscheinen die Leiter als diejenigen Körper, welche einzig die Fortführung der electricen Erregung vermitteln; die Nichtleiter als die Körper, welche sich dieser Fortführung entgegenstellen. Nach unserer Auffassung hingegen scheint alle Fortpflanzung der electricen Erregung durch die Nichtleiter zu geschehen, die Leiter setzen dieser Fortpflanzung einen für schnelle Aenderungen unüberwindlichen Widerstand entgegen. Fast könnte man also geneigt sein, der Behauptung zuzustimmen, dass Leiter und Nichtleiter nach dieser Auffassung ihre Namen vertauschen müssten. Indessen kommt ein solches Paradoxon doch nur dadurch zu Stande,



dass man die Angabe dessen unterschlägt, von dessen Leitung oder Nichtleitung man redet. Unzweifelhaft sind die Metalle Nichtleiter für die electricische Kraft, eben dadurch zwingen sie dieselbe unter gewissen Verhältnissen sich nicht zu zerstreuen, sondern zusammenzubleiben, und werden so Leiter des scheinbaren Ursprungs dieser Kräfte, der Electricität, auf welche sich die übliche Terminologie bezieht.

Karlsruhe, März 1889.

#### IV. *Beiträge zur Electrochemie und Thermochemie einiger organischer Säuren; von Hans Jahn.*

(Aus dem chemischen Institut der k. k. Universität Graz.)

##### Ameisensaures Natrium.

Eine Lösung von 1 Gewichtstheil des Salzes in 2,5 Gewichtstheilen destillirten Wassers wurde mit Ameisensäure stark angesäuert und bei 0° C. der Electrolyse unterzogen.

Die Zersetzungszelle bestand aus einem Glascylinder, der durch einen vierfach durchbohrten Gummistopfen geschlossen war. Durch zwei der Bohrungen waren die in Glasröhren luftdicht eingekitteten Zuleitungen zu den cylindrischen Platinelectroden geführt, die dritte Bohrung war für das Gasableitungsrohr bestimmt, während durch die vierte Bohrung ein durch einen Glashahn verschliessbares Glasrohr geführt wurde, um bei den später zu besprechenden analytischen Versuchen die in der Zersetzungszelle enthaltenen Gase durch einen Luftstrom verdrängen zu können. Die beiden concentrischen Electroden waren, um einen directen Contact derselben zu verhindern, durch einen beiderseitig offenen Glascylinder voneinander getrennt. Die gasförmigen Zersetzungsproducte wurden durch einen mit Kalilauge beschickten Geissler'schen Absorptionsapparat geleitet, um die ausnahmslos auftretende Kohlensäure zurückzuhalten, und dann über Quecksilber aufgefangen. Die Analyse der Gase wurde nach den bekannten Bunsen'schen Methoden ausgeführt.

Die Analyse des Gases ergab folgende Resultate:



Vol. reduc. auf 0° C. u. 1 m Druck

Ursprüngliches Volumen . . . .	27,74
Nach Zusatz von Sauerstoff . . .	108,62
Nach der Explosion . . . . .	67,40
Nach Absorption der Kohlensäure	67,32

Es geht aus dieser Analyse hervor, dass das Gas frei von Kohlenstoff ist. Die Contraction nach der Verpuffung beträgt:

$$41,22,$$

man erhält daher unter der Voraussetzung, dass das Gas reiner Wasserstoff ist, durch Auflösung der Gleichung:

$$\frac{3x}{2} = 41,22, \quad x = 27,48,$$

d. h. einen mit dem zur Analyse verwendeten Gasvolumen sehr nahe übereinstimmenden Werth.

Die Menge des verbrauchten Sauerstoffes beträgt:

$$13,48,$$

während er der Theorie nach:

$$\frac{x}{2} = 13,87$$

sein sollte, also auch hier ist eine befriedigende Uebereinstimmung zu verzeichnen.

Eine bei einem zweiten Versuch gewonnene Gasprobe führte zu demselben analytischen Resultate:

Vol. reduc. auf 0° C. u. 1 m Druck.

Ursprüngliches Volumen . . . .	45,63
Nach Zusatz von Sauerstoff . . .	147,00
Nach der Explosion . . . . .	78,59
Nach Absorption der Kohlensäure	78,65.

Also auch dieses Gas war frei von kohlenstoffhaltigen Bestandtheilen. Die Auflösung der Gleichung:

$$\frac{3x}{2} = 68,41 \quad \text{gibt} \quad x = 45,61.$$

Die verbrauchte Sauerstoffmenge beträgt:

$$22,78,$$

während sie der Theorie nach gleich:

$$22,82$$

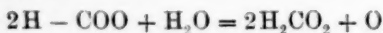
sein sollte. Also auch diese Gasprobe bestand aus reinem Wasserstoff, sodass Kohlensäure und Wasserstoff als die einzigen gasförmigen Zersetzungsproducte der Ameisensäure zu betrachten sind.

Es gibt für diese Zersetzung eine zweifache Deutung: entweder das Salz zerfällt in Natrium, das sich alsbald

unter Entwicklung von Wasserstoff in Natriumhydroxyd verwandelt, und in die Gruppe:



welche zu Kohlensäure und Wasserstoff zerfällt; oder das zuletzt erwähnte Anion setzt sich mit dem Lösungswasser zu Ameisensäure um:



und der zunächst frei werdende Sauerstoff verbrennt alsbald einen Theil der gleichzeitig entstehenden Ameisensäure zu Kohlensäure und Wasser.

Bunge hat nachgewiesen, dass bei der Electrolyse der Ameisensäure an der Anode kein Wasserstoff auftritt, was bei der ersten Auffassung des Processes zu erwarten wäre. Es handelt sich also um eine einfache Verbrennung der Säure an der Anode.

Um nun zu erfahren, ob die Zersetzung in dem ange-deuteten Sinne quantitativ verläuft, führte ich einige analytische Versuche aus, bei denen folgender Gang eingehalten wurde.

Der die Salzlösung zersetzende Strom wurde genau eine Stunde geschlossen und seine Intensität in absolutem Maasse durch regelmässige Ablesungen von fünf zu fünf Minuten bestimmt. Das aus der Zersetzungszelle entweichende Gas ging zunächst durch einen Trockenapparat und dann einen gewogenen Geissler'schen Kaliapparat. Von hier aus gelangte das Gas in eine mit Kupferoxyd beschickte Röhre, welche in einem Verbrennungsofen zum Glühen erhitzt wurde. Vor dieser Röhre war, ganz wie bei einer organischen Elementaranalyse, ein mit Chlorcalcium gefülltes U-Rohr, sowie ein zweiter Geissler'scher Kaliapparat geschaltet. Nach der Unterbrechung des Stromes wurde durch den Apparat ein langsamer Strom kohlensäurefreier Luft geleitet, bis alles brennbare Gas aus demselben verdrängt war. Als bald wurde der Inhalt der Zersetzungszelle in einen Kolben gespült, welcher mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschliessbar war. Die eine Bohrung nahm einen mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Tropftrichter auf,

die zweite ein bis auf den Boden des Kolbens reichendes Gaszuleitungsrohr, die dritte endlich ein nahe unter dem Stopfen endigendes Ableitungsrohr. Die in dem Kolben befindliche Flüssigkeit wurde nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure in einem Strom kohlenstofffreier Luft ausgekocht, und das entweichende Gas in eine ammoniakalische Lösung von Bariumchlorid geleitet, die vorher erwärmt und filtrirt war. Die Lösung befand sich in einer durch einen sorgfältig eingeschliffenen Glasstöpsel luftdicht verschliessbaren Flasche und war während des Auskochens durch ein Kalirohr vor der Einwirkung der Luft geschützt. Nachdem sich das ausgeschiedene Bariumcarbonat in der verschlossenen Flasche abgesetzt hatte, wurde es möglichst schnell filtrirt und gewaschen. Das getrocknete und eingäscherte Filter wurde dann endlich in einem Platintiegel nach dem Anfeuchten mit einer concentrirten Ammoniumcarbonatlösung schwach geglüht und gewogen.

Es betrage die aus den Einzelbeobachtungen mit Hülfe der Simpson'schen Regel abgeleitete mittlere Stromintensität:

$$J \text{ Amp.};$$

dann muss die in der Zersetzungszelle abgeschiedene Wasserstoffmenge gleich:

$$\frac{2}{3} \cdot 0,174 \cdot J \cdot 3600 \text{ ccm} = H$$

sein, da nach den Bestimmungen von F. und W. Kohlrausch ein Ampère in einer Secunde:

$$0,174 \text{ ccm}$$

Knallgas abscheidet. Da nun nach der Gleichung:



für jedes Volumen Sauerstoff zwei Volumina Kohlensäure bei der Verbrennung der Ameisensäure entstehen, so müssten wir:

$$H \text{ ccm} = H \cdot 0,001965 \text{ g}$$

Kohlensäure erhalten, falls der gesammte bei der Electrolyse entwickelte Sauerstoff zu der Verbrennung der Ameisensäure verbraucht wird.

Die in der nachfolgenden kleinen Tabelle verzeichneten Zahlen beweisen, dass das in der That zutrifft.

## Versuchsdauer 1 Stunde.

Strom- intensität	Berechnete Wasserstoff- menge	Menge der Kohlensäure		
		gefunden		berechnet
0,65459 Amp.	273,36 ccm	gasförmig	0,5271 g	0,5372 g
		gelöst	0,0134 "	
			0,5405 g	
0,49817 "	208,04 "	gasförmig	0,3946 g	0,4088 g
		gelöst	0,0165 "	
			0,4111 g	

Es mag noch erwähnt werden, dass der vor das Verbrennungsrohr geschaltete Kaliapparat während der beiden Versuche sein Gewicht nicht geändert hatte, wodurch in Uebereinstimmung mit der Gasanalyse die Abwesenheit von kohlenstoffhaltigen Gasen erwiesen ist.

Der Befund dieser Versuche liess es als möglich erscheinen, durch calorimetrische Messungen die Verbrennungswärme der Ameisensäure zu bestimmen.

Für die Wärmemessungen, die alle mit Hülfe des Bunsen'schen Eiscalorimeters ausgeführt wurden, bediente ich mich einer etwas abgeänderten Zersetzungszelle. Das zum Durchleiten der kohlensäurefreien Luft bestimmte Rohr wurde mit einer ziemlich eng gewundenen Glasserpentine verbunden. Letztere wurde mit einer Glasglocke umgeben, die fein zerstoßenes Eis enthielt, sodass die Luft vor dem Eintritt in das Calorimeter die Temperatur des schmelzenden Eises annehmen musste. Eine Anzahl vorläufiger Versuche erwies, dass dieser Zweck vollständig erreicht wurde. Ich bestimmte die von dem Calorimeter während einer halben Stunde eingesaugte Quecksilbermenge, einmal während der Luftstrom circulirte, dann bei unterbrochenem Luftstrom. In keinem Falle konnte ich Differenzen constatiren, die einige Zehntel eines Milligramms überstiegen.

Es wurde, wie ich ein für allemal bemerken will, die Menge der frei entweichenden, sowie der in der Lösung befindlichen Kohlensäure bei jedem Versuch in der oben besprochenen Weise bestimmt.

Ehe ich jedoch die calorimetrischen Messungen mit der Säure in Angriff nehmen konnte, war noch eine Vorfrage zu lösen.

Leitet man durch einen Electrolyten einen Strom von der Intensität  $J$  und der Potentialdifferenz  $\Delta$  während  $t$  Sekunden, so wird nach dem Joule'schen Gesetz die Wärmemenge:

$$Q = \alpha J \Delta t$$

entwickelt, wenn  $\alpha$  das Wärmeäquivalent der Energieeinheit in absolutem Maasse bezeichnet. Es wird gleichzeitig eine der Stromintensität und der Zeit proportionale Wassermenge zerlegt, welcher Vorgang von der Absorption einer gewissen Wärmemenge  $W_1$  begleitet ist. Schliesslich wird an der Anode die dem entwickelten Sauerstoff entsprechende Menge von Ameisensäure unter Entwicklung der Wärmemenge  $x$  verbrannt. Die algebraische Summe dieser Einzelwärmen gibt die von dem Calorimeter angegebene Gesamtwärme, also:

$$W = \alpha J \Delta t - W_1 + x,$$

oder:

$$x = W + W_1 - \alpha J \Delta t.$$

Die Zersetzungswärme des Wassers gehört zu den bestbestimmten thermochemischen Daten, die wir besitzen. Ich benutzte den von Schuller und Wartha ermittelten Werth:

$$(H_2, O) = 68,252 \text{ Cal.},$$

da sich derselbe auf dieselbe Temperatur bezieht, bei welcher meine Messungen ausgeführt wurden. Stromintensität, Potentialdifferenz und Zeit sind auch mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen, nur für das calorische Aequivalent der Energieeinheit schien mir noch einiger Zweifel zu bestehen.

Gelegentlich meiner ersten Untersuchung über die Gültigkeit des Joule'schen Gesetzes für Electrolyte habe ich auch einige Versuche über diese Constante ausgeführt, welche im Mittel zu dem Werthe:

$$\alpha = 0,2396$$

führten. Inzwischen hat Hr. Dieterici eine Reihe sehr sorgfältiger Versuche ausgeführt, welche zu dem kleineren Werthe:

$$\alpha = 0,2356$$

geführt haben. Wenn es nun auch bei meinen damaligen Versuchen durchaus nicht meine Absicht war, das besagte Wärmeäquivalent mit voller Schärfe zu bestimmen, so glaubte ich doch, bei der Wichtigkeit dieser Constante für die vorliegende Untersuchung einige Versuche zur Revision meiner

früheren Angabe ausführen zu sollen, bei denen ich mich desselben Apparates und derselben Methoden bediente, wie bei meiner ersten Untersuchung. Ich habe drei derartige Bestimmungen ausgeführt, bei denen auf die Messung der electricischen Grössen und die Behandlung des Eiscalorimeters die peinlichste Sorgfalt verwendet wurde.

$\varrho$ , d. h. der Widerstand der Leitung von dem Verzweigungspunkt zum Calorimeter, wurde im Mittel einiger untereinander gut übereinstimmender Messungen zu:

$$0,105 \text{ Ohm}$$

bestimmt.

In den nachfolgenden Tabellen bezeichnet:

$t$  die seit dem Stromschluss verflossene Zeit in Minuten,  
 $J$  die Stromintensität,

$\Delta - J\varrho$  die Potentialdifferenz,

$W_h$  die während der Versuchsdauer entwickelte Wärmemenge,

$W_{sec}$  die während einer Secunde entwickelte Wärmemenge.

#### Versuch I. Versuchsdauer 30 Minuten.

$t$	$J$ (Ampères)	$\Delta - J\varrho$ (Volt)	$J(\Delta - J\varrho)$
0	0,88571	2,8561	2,5296
5	0,86523	2,8659	2,4797
10	0,86000	2,8691	2,4674
15	0,85681	2,8715	2,4604
20	0,85575	2,8745	2,4598
25	0,85468	2,8765	2,4585
30	0,85400	2,8823	2,4615

$$W_h = 1049,8 \text{ cal.}$$

$$W_{sec} = 0,58324 \text{ cal.}$$

$$\frac{1}{t} \int_0^t J(\Delta - J\varrho) dt = 2,4689.$$

$$\alpha = 0,2362.$$

#### Versuch II. Versuchsdauer 30 Minuten.

$t$	$J$ (Ampères)	$\Delta - J\varrho$ (Volt)	$J(\Delta - J\varrho)$
0	0,50877	1,5787	0,80319
5	0,50467	1,5720	0,79334
10	0,50404	1,5711	0,79190
15	0,50341	1,5702	0,79045
20	0,50310	" "	0,78996
25	" "	" "	" "
30	0,50278	1,5712	0,78996

$$W_h = 336,94 \text{ cal.} \quad W_{\text{sec}} = 0,18719 \text{ cal.}$$

$$\frac{1}{t} \int_0^t J(\Delta - J\varrho) dt = 0,79177.$$

$$\alpha = 0,2364.$$

## Versuch III. Versuchsdauer 30 Minuten.

$t$	$J$ (Ampères)	$\Delta - J\varrho$ (Volt)	$J(\Delta - J\varrho)$
0	0,48963	1,5441	0,75604
5	0,48679	1,5365	0,74795
10	0,48583	1,5375	0,74696
15	0,48521	1,5396	0,74703
20	0,48427	1,5397	0,74563
25	0,48490	" "	0,74660
30	0,48427	" "	0,74563

$$W_h = 318,26 \text{ cal.} \quad W_{\text{sec}} = 0,17681 \text{ cal.}$$

$$\frac{1}{t} \int_0^t J(\Delta - J\varrho) dt = 0,74739.$$

$$\alpha = 0,2365.$$

Das Mittel dieser drei Bestimmungen:

$$\alpha = 0,2364,$$

stimmt mit dem Resultat der Messungen von Dieterici nahezu vollkommen überein. Wir werden daher diesen Mittelwerth bei allen späteren Rechnungen benutzen.

Ich lasse nunmehr die Resultate meiner Versuche über die Verbrennungswärme der Ameisensäure folgen.

## I. Versuchsdauer 31 Minuten.

$t$	$J$ (Ampères)	$\Delta - J\varrho$ (Volt)	$J(\Delta - J\varrho)$
0	0,65057	2,8337	1,8435
5	0,62215	2,9623	1,8430
10	0,60184	3,0368	1,8277
15	0,58969	3,0827	1,8178
20	0,57697	3,1341	1,8083
25	0,56542	3,1835	1,8000
30	0,55861	3,2048	1,7902

$$\frac{1}{t} \int_0^t J(\Delta - J\varrho) dt = 1,8194, \quad \frac{1}{t} \int_0^t J dt = 0,59310 \text{ Amp.}$$

$$\alpha \int_0^t J(\Delta - J\varrho) dt = 800,00 \text{ cal.}$$

$$W = 773,52 \text{ „}$$

Zersetzte Wassermenge = 102,92 mg.

Entsprechende Zersetzungswärme = 391,14 cal.

Gefundene Kohlensäuremenge:

gasförmig 0,2245 g

gelöst 0,0295 „

0,2540 g

berechnete Menge 0,2516 „

Lösungswärme der gelösten Kohlensäure:

3,95 cal.

Demnach beträgt die Verbrennungswärme der Ameisensäure:

$$773,52 + 391,14 - 800,00 - 3,95 = 360,71 \text{ cal.}$$

oder für ein in Milligrammen ausgedrücktes Moleculargewicht:

$$62,94 \text{ cal.}$$

## II. Versuchsdauer 31 Minuten.

$t$	$J$ (Ampères)	$\Delta - J\varrho$ (Volt)	$J(\Delta - J\varrho)$
0	0,63328	2,8564	1,8090
5	0,60270	3,0054	1,8113
10	0,58427	3,0733	1,7956
15	0,56646	3,1446	1,7813
20	0,55338	3,1911	1,7660
25	0,54360	3,2341	1,7580
30	0,53737	3,2615	1,7526

$$\frac{1}{t} \int_0^t J(\Delta - J\varrho) dt = 1,7826, \quad \frac{1}{t} \int_0^t J dt = 0,57205,$$

$$\alpha \int_0^t J(\Delta - J\varrho) dt = 783,82 \text{ cal.}$$

$$W = 758,47 \text{ „}$$

Zersetzte Wassermenge 99,272 mg.

Dementsprechende Zersetzungswärme 377,26 cal.

Gefundene Kohlensäuremenge:

gasförmig 0,2183 g

gelöst 0,0248 „

0,2431 g

berechnet 0,2427 „

Lösungswärme der gelösten Kohlensäure:

3,32 cal.

Demnach beträgt die Verbrennungswärme der Ameisensäure:



$$758,47 + 377,26 - 783,82 - 3,32 = 348,59 \text{ cal.},$$

oder für ein in Milligrammen ausgedrücktes Moleculargewicht:

$$63,07 \text{ cal.}$$

### III. Versuchsdauer 30,5 Minuten.

$t$	$J$ (Ampères)	$\Delta - J\varrho$ (Volt)	$J(\Delta - J\varrho)$
0	0,67054	2,8539	1,9137
5	0,63339	3,0167	1,9108
10	0,61076	3,1130	1,9013
15	0,59566	3,1850	1,8972
20	0,58456	3,2258	1,8856
25	0,57598	3,2629	1,8793
30	0,57063	3,2887	1,8766

$$\frac{1}{t} \int_0^t J(\Delta - J\varrho) dt = 1,8952, \quad \frac{1}{t} \int_0^t J dt = 0,60289,$$

$$\alpha \int_0^t J(\Delta - J\varrho) dt = 819,88 \text{ cal.}$$

$$W = 791,24 \text{ „}$$

Zersetzte Wassermenge 102,94 mg.

Dem entsprechende Zersetzungswärme 391,18 cal.

Gefundene Kohlensäuremenge:

gasförmig 0,2221 g

gelöst 0,0277 „

0,2498 „

berechnet 0,2516 g

Lösungswärme der gelösten Kohlensäure:

$$3,71 \text{ cal.}$$

Demnach beträgt die Verbrennungswärme der Ameisensäure:

$$791,24 + 391,18 - 819,88 - 3,71 = 358,83 \text{ cal.},$$

oder für ein in Milligrammen ausgedrücktes Moleculargewicht:

$$62,61 \text{ cal.}$$

Es ergibt sich also für die Verbrennungswärme der gelösten Ameisensäure, oder, was bei der äusserst geringfügigen Lösungswärme derselben auf dasselbe hinausläuft, der flüssigen Ameisensäure zu gasförmiger Kohlensäure und Wasser im Mittel dieser drei Bestimmungen der Werth:

$$62,87 \text{ cal.}$$

woraus sich unter Zugrundelegung der Daten:

$$\begin{aligned} (C, O_2) &= 96,96 \\ (H_2, O) &= 68,25 \end{aligned} \} \text{ cal.}$$

die Bildungswärme der flüssigen Säure aus ihren Elementen zu:  $(C, H_2, O_2) = 102,34$  cal. berechnet.

Um für die Verbrennungswärme der Säure eine Controle zu gewinnen, habe ich noch einen Versuch mit einer verdünnten Ameisensäure (1 Theil Säure + 2 Theile Wasser) ausgeführt. Bei der Electrolyse dieser Lösung wird nicht der gesammte Sauerstoff zur Verbrennung der Säure verbraucht, sondern ein gewisser Bruchtheil desselben entweicht.

Das Resultat des calorimetrischen Versuches war folgendes:

Versuchsdauer 31 Minuten.

$t$	$J$ (Ampères)	$\Delta - J_Q$ (Volt)	$J(\Delta - J_Q)$
0	0,28432	4,1884	1,1908
5	0,23525	4,4167	1,0390
10	0,22432	4,4573	0,99985
15	0,21781	4,4888	0,97770
20	0,21278	4,5028	0,95813
25	0,20953	4,5276	0,94867
30	0,20746	4,5369	0,94126

$$\frac{1}{t} \int_0^t J(\Delta - J_Q) dt = 0,99497, \quad \frac{1}{t} \int_0^t J dt = 0,22313,$$

$$\alpha \int_0^t J(\Delta - J_Q) dt = 437,50 \text{ cal.}$$

$$W = 386,80 \text{ „}$$

Zersetzte Wassermenge 38,722 mg.

Dem entsprechende Zersetzungswärme 147,15 cal.

Gefundene Kohlensäuremenge:

gasförmig 0,0449 g

gelöst 0,0207 „

0,0656 g

Demnach beträgt die Verbrennungswärme der Ameisensäure:  $386,80 + 147,15 - 437,50 - 2,77 = 93,68$  cal., da die Lösungswärme der gelösten Kohlensäure:

2,77 cal.

beträgt. Es ergibt sich daraus die Verbrennungswärme eines in Milligrammen ausgedrückten Moleculargewichtes zu:

62,69 cal.,

also in sehr guter Uebereinstimmung mit den früheren Versuchen.

Es liegen in der Literatur die widersprechendsten Angaben über die Verbrennungswärme der Ameisensäure vor. Favre und Silbermann fanden bei der directen Verbrennung:

96 cal.

Thomsen erhielt bei der Oxydation der Ameisensäure mittelst Kaliumpermanganat:

60,2 cal.

Berthelot fand bei der Wiederholung der Thomsen'schen Versuche:

69,9 cal.,

und bei der Spaltung der Ameisensäure in Kohlenoxyd und Wasser mittelst concentrirter Schwefelsäure erhielt derselbe Forscher:

1,4 cal.

woraus sich, da:

$$(C, O) = 68 \text{ cal.}$$

ist, die Verbrennungswärme der Ameisensäure zu:

69,4 cal.

ergibt. Stohmann gibt als Verbrennungswärme der Ameisensäure:

59,02 cal.

an, und Thomsen bestimmte endlich die Verbrennungswärme der dampfförmigen Säure beim Siedepunkte im Mittel von neun vorzüglich untereinander übereinstimmenden Versuchen zu:

70,75 cal.

Setzt man mit Ogier die latente Verdampfungswärme der Ameisensäure gleich:

4,77 cal.

und die specifische Wärme derselben nach Schiff gleich:

0,4856 cal.,

so würde sich die Verbrennungswärme der flüssigen Säure bei 0° C. gleich:

63,75 cal.

ergeben. Dabei ist zu bemerken, dass diese Rechnung, worauf schon Ostwald mit vollem Rechte hingewiesen hat, zu keinem scharfen Resultate führen kann, da sich die specifische Wärme des Säuredampfes mit der Temperatur sehr stark ändert.

Mit Rücksicht auf diesen Umstand glaube ich meine Zahlen als eine Bestätigung des von Thomsen für die Verbrennungswärme angegebenen Werthes betrachten zu können.

## Essigsäures Natrium.

Eine Lösung von einem Gewichtstheil reinen krystallisirten Natriumacetates in 1,25 Gewichtstheilen destillirten Wassers wurde in der oben beschriebenen Zersetzungszelle bei der Temperatur des schmelzenden Eises electrolysirt.

Es entwichen bedeutende Mengen von Kohlensäure, und das von derselben befreite Gas erwies sich bei der eudiometrischen Analyse als ein Gemenge von Aethan und Wasserstoff.

So ergab die Analyse einer Gasprobe folgende Resultate:

Vol. reduc. auf 0° C. u. 1 m Druck.

Ursprüngliches Volumen . . . .	31,30
Nach Zusatz von Sauerstoff . . .	232,23
Nach der Explosion . . . . .	175,08
Nach Absorption der Kohlensäure	154,92

Es beträgt demnach die Contraction:

57,15,

und die absorbirte Kohlensäuremenge:

20,16,

man erhält also durch Auflösung der beiden Gleichungen:

$$\frac{3x}{2} + \frac{5y}{2} = 57,15, \quad 2y = 20,16.$$

Wasserstoff	21,3	=	68,04	Proc.
Aethan	10,08	=	32,20	"
	31,38		100,24.	

Die verbrauchte Sauerstoffmenge ergibt sich gemäss den obigen Daten zu: 46,01,

während sie der Theorie nach:

$$\frac{x}{2} + \frac{7y}{2} = 45,93$$

hätte betragen sollen.

Die Analyse der bei einem zweiten Versuch gewonnenen Gasprobe ergab:

Vol. reduc. auf 0° C. u. 1 m Druck.

Ursprüngliches Volumen . . . .	29,32
Nach Zusatz von Sauerstoff . . .	243,13
Nach der Explosion . . . . .	188,93
Nach Absorption der Kohlensäure	168,32.

Durch Auflösung der beiden Gleichungen:

$$\frac{3x}{2} + \frac{5y}{2} = 54,20, \quad 2y = 20,61$$

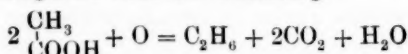
erhält man:

Wasserstoff	18,95 =	64,76	Proc.
Aethan	10,31 =	35,24	"
	29,26	100,00	

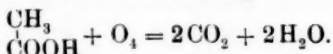
Die verbrauchte Sauerstoffmenge ergibt sich aus den obigen Daten zu: 45,49,  
während die theoretische Menge: 45,56  
beträgt.

Ausser diesen drei gasförmigen Zersetzungsproducten konnte kein weiteres in irgendwie nennenswerthen Mengen nachgewiesen werden. Der von mehreren Versuchen gesammelte Inhalt der Zersetzungszone wurde destillirt und das Destillat der Jodoformreaction unterworfen. Es trat ein deutlicher Geruch nach Jodoform auf, und nach längerem Stehen setzten sich auch einige der für diesen Körper so charakteristischen gelben Kryställchen ab. Die Menge derselben war aber eine so minimale, dass nur Spuren einer Jodoform bildenden Substanz (Aceton?) entstanden sein konnten.

Die Reaction war also im wesentlichen in der bekannten Weise verlaufen, dass die an der Anode zunächst entstehende Essigsäure nach der Gleichung:



durch den gleichzeitig auftretenden Sauerstoff verbrannt war. Wäre diese Reaction allein die an der Anode verlaufende, so hätte das brennbare Gas gleiche Raumtheile Wasserstoff und Aethan enthalten müssen. Der Ueberschuss an Wasserstoff jedoch, den die beiden Analysen ergaben, sowie die Abwesenheit von Sauerstoff in den beiden Gasproben deutete darauf hin, dass ein Theil des an der Anode frei werdenden Sauerstoffs die Essigsäure vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrennt nach der Gleichung:



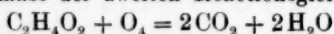
Zur näheren Prüfung dieser Verhältnisse wurden einige quantitative Versuche in der oben für die Ameisensäure auseinander gesetzten Weise ausgeführt.

Die mit Hülfe der Simpson'schen Regel aus den Ein-

zelbestimmungen abgeleitete mittlere Stromintensität erlaubt, auf Grund der oben angegebenen Daten die während der Versuchsdauer entwickelte Wasserstoffmenge zu berechnen. Dieselbe möge wieder mit  $H$  bezeichnet werden. Die durch die Elementaranalyse erhaltene Kohlensäure ergibt ferner die Menge des Aethans; dieselbe sei gleich  $A$ . Da gemäss der obigen Reaktionsgleichung für die Abscheidung jedes Volumen Aethan ein halbes Volumen Sauerstoff verbraucht wird, so bleiben also:

$$\frac{H - A}{2}$$

Volumina Sauerstoff für die vollständige Verbrennung der Essigsäure zu Kohlensäure und Wasser disponibel. Nun liefert aber gemäss der zweiten Reaktionsgleichung:



bei dieser Verbrennung jedes Volumen Sauerstoff ein gleiches Volumen Kohlensäure, es muss also die Gesamtmenge der Kohlensäure — die Richtigkeit der obigen Voraussetzung angenommen —:

$$\left(2A + \frac{H - A}{2}\right) 0,001\,965\text{ g}$$

betragen, da für jedes Volumen Aethan sein doppeltes Volumen Kohlensäure entwickelt wird.

Die Ergebnisse zweier quantitativer Veruche waren folgende:

Versuchsdauer 1 Stunde.

Strom- intensität	Berechnete Wasser- stoffmenge	Elementaranalyse		Kohlensäuremenge	
		Kohlen- säure	dem entspr. Aethan	gefunden	berechn.
0,5323 Amp.	222,28 ccm	0,6239 g	158,76 ccm	gasförmig 0,5785	
				gelöst 0,1115	
				0,6900	0,6863 g
0,28202 "	117,77 "	0,3220 "	81,94 "	gasförmig 0,2831	
				gelöst 0,0797	
				0,3628	0,3572 "

Die procentische Zusammensetzung des brennbaren Gases betrug demgemäss bei dem ersten Versuch:

Wasserstoff	= 58,34 Proc.
Aethan	= 41,66 "
	100,00 Proc.

bei dem zweiten:

Wasserstoff	= 58,97 Proc.
Aethan	= 41,03 "
	100,00 Proc.

Dieselbe ist also von der Stromintensität nahezu unabhängig.

Ferner beweist die befriedigende Uebereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen Kohlensäuremengen, dass die Zersetzung der Essigsäure in der vorausgesetzten Weise verläuft.

Die Menge des abgeschiedenen Aethans hängt sowohl von der Stromdichte als von der Concentration der electrolysirten Lösung ab.

Bei den beiden oben besprochenen Versuchen hatte die grössere der cylindrischen Platinelectroden als Anode gedient. Es war zu erwarten, dass bei umgekehrter Stromrichtung, wobei die kleinere Platte als Anode dienen würde, infolge der grösseren Stromdichtigkeit mehr Essigsäure vollständig verbrennen, die Menge des Aethans also kleiner werden würde.

Zwei quantitative Versuche haben diese Voraussetzung vollständig bestätigt.

#### Versuchsdauer 1 Stunde.

Strom- intensität	Berechnete Wasser- stoffmenge	Elementaranalyse Kohlen- säure	dementspr. Aethan	Kohlensäuremenge	
				gefunden	berechn.
0,51378 Amp.	214,56 ccm	0,4531 g	115,29 ccm	gasförmig 0,4366	0,5506
				gelöst 0,1152	
				0,5518	
0,28185 "	117,70 "	0,2777 "	70,66 "	gasförmig 0,2517	0,3239
				gelöst 0,0734	
				0,3251	

Die procentische Zusammensetzung des Gases betrug demgemäss bei dem ersten Versuche:

Wasserstoff	= 65,05 Proc.
Aethan	= 34,95 "
	100,00 Proc.

bei dem zweiten:

Wasserstoff	= 52,49 Proc.
Aethan	= 37,51 "
	100,00 Proc.

Der verschiedene Verlauf der Reaction accentuirt sich also bei stärkeren Strömen schärfer, als bei schwächeren; in beiden Fällen ist jedoch das Wesen der Reaction dasselbe

wie bei den früheren Versuchen, nur wird eine grössere Menge Essigsäure vollständig verbrannt.

Aus einer verdünnten Lösung von Natriumacetat entwickeln sich gleichfalls geringere Mengen von Aethan.

So ergab die eudiometrische Analyse eines Gases, welches bei der Electrolyse einer Lösung erhalten wurde, die auf ein Gewichtstheil des Salzes drei Gewichtstheile Wasser enthielt, folgende Resultate:

	Vol. reduc. auf 0° C. u. 1 m Druck.
Ursprüngliches Volumen . . . .	30,57
Nach Zusatz von Sauerstoff . . .	261,68
Nach der Explosion . . . . .	211,38
Nach Absorption der Kohlensäure	202,07.

Die Auflösung der beiden Gleichungen:

$$\frac{3x}{2} + \frac{5y}{2} = 50,30, \quad 2y = 9,31$$

ergibt:

Wasserstoff	= 25,77 = 84,31 Proc.
Aethan	= 4,66 = 15,25 „
	<hr/>
	30,43 99,56 Proc.

Das Gas enthielt daher weniger als die Hälfte der Aethanmenge, welche bei der Electrolyse der concentrirteren Lösung erhalten worden war.

Fassen wir die Resultate dieser Versuche zusammen, so ergibt sich, dass bei der Electrolyse einer concentrirten Auflösung von Natriumacetat an der Kathode Wasserstoff entwickelt wird, während die an der Anode zunächst abgeschiedene Essigsäure einestheils zu Aethan, Kohlensäure und Wasser, andererseits vollständig zu Kohlensäure und Wasser durch den nascirenden Sauerstoff verbrannt wird, und zwar erstreckt sich die vollständige Verbrennung zu Kohlensäure und Wasser auf eine um so grössere Menge der Essigsäure, je grösser die Dichtigkeit des Stromes oder die Verdünnung der Lösung ist.

Für die calorimetrischen Messungen benutzte ich nur die concentrirtere Auflösung, da mir im Verlaufe der Untersuchung Zweifel aufgestiegen waren, ob innerhalb der verdünnteren Auflösung der Process noch so glatt verläuft, wie bei der concentrirteren. Die Resultate der Wärmemessungen waren folgende:



## I. Versuchsdauer 30 Minuten.

$t$	$J$ (Ampères)	$\Delta - J_0$ (Volt)	$J(\Delta - J_0)$
0	0,17865	5,1151	0,91380
5	0,18250	5,0955	0,92991
10	0,18277	5,1001	0,93215
15	0,17865	5,1151	0,91380
20	0,17644	5,1154	0,90258
25	0,17865	5,1151	0,91380
30	0,18002	5,1202	0,92173

$$\frac{1}{t} \int_0^t J(\Delta - J_0) dt = 0,91850, \quad \frac{1}{t} \int_0^t J dt = 0,17979,$$

$$\alpha \int_0^t J(\Delta - J_0) dt = 390,84 \text{ cal.}$$

$$W = 351,77 \text{ cal.}$$

Zersetzte Wassermenge 30,19 mg.

Dem entsprechende Zersetzungswärme 114,73 cal.

Entwickelte Wasserstoffmenge = 37,54 ccm.

Gefundene Kohlensäuremenge:

gasförmige 0,0724 g

gelöste 0,0589 „

0,1313 g

Ich lasse, um mich bei den übrigen Versuchen kurz fassen zu können, die Berechnung eines Versuches hier folgen.

Die Gesamtmenge der gefundenen Kohlensäure entspricht: 66,82 ccm,

es sind mithin gemäss der oben erörterten Reaktionsgleichung:

$$2x + \frac{H-x}{2} = 66,82 \quad \text{oder} \quad x = 32,03 \text{ ccm}$$

$$42,94 \text{ mg}$$

Aethan entwickelt worden. Dieser Menge des Aethans entsprechen: 171,70 mg

zersetzter Essigsäure. Da ferner:

$$66,82 - 2x = 2,76 \text{ ccm}$$

oder: 5,42 mg

Kohlensäure durch vollständige Verbrennung der Essigsäure entstanden sein müssen, so beträgt die durch diesen Process zerstörte Essigsäuremenge:

$$3,70 \text{ mg.}$$

Es sind also im ganzen: 175,40 mg

Essigsäure zersetzt worden. Die durch die chemische Reaction an der Anode entwickelte Wärmemenge beträgt:

$$351,77 + 114,73 - 390,84 = 75,66 \text{ cal.}$$

Um nun aus dieser Zahl die Spaltungswärme der Essigsäure in Aethan und gelöste Kohlensäure, sowie die Verbrennungswärme derselben zu Wasser und gelöster Kohlensäure zu berechnen, müssen wir:

- a) addiren die Neutralisationswärme der zersetzten Essigsäure,
- b) addiren die Lösungswärme der im gasförmigen Zustande entwichenen Kohlensäure,
- c) subtrahiren die Neutralisationswärme der in der Lösung gefundenen Kohlensäure.

Setzen wir nun mit Thomsen:

$$(\text{CO}_2, \text{aq.}) = 5,882 \text{ cal.}$$

$$(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 \text{ aq., NaHO aq.}) = 13,395 \text{ cal.}$$

$$(\text{CO}_2 \text{ aq., 2NaHO aq.}) = 20,184 \text{ cal.,}$$

so erhalten wir:

$$a = 39,25 \text{ cal.; } b = 9,70 \text{ cal.; } c = 27,08 \text{ cal.}$$

Für die Kohlensäure kann nur die Neutralisationswärme zu neutralem Carbonat in Betracht kommen, da die electrolysirte Lösung Alkali im Ueberschuss enthielt, wodurch die Gegenwart von Bicarbonat ausgeschlossen ist.

Die gesammte Correctur beträgt also:

$$\Sigma = + 21,87 \text{ cal,}$$

sodass sich die corrigirte Reactionswärme zu:

$$97,53 \text{ cal.}$$

ergibt. Bezeichnen wir nun die Spaltungswärme eines in Milligrammen ausgedrückten Moleculargewichtes Essigsäure in Aethan, Wasser und gelöste Kohlensäure mit „ $x$ “, die Verbrennungswärme derselben Menge Essigsäure zu gelöster Kohlensäure und Wasser mit „ $y$ “, so erhalten wir die Gleichung:

$$171,70 \frac{x}{59,86} + 3,7 \frac{y}{59,86} = 97,53.$$

Eine zweite Gleichung zur Berechnung dieser beiden Unbekannten erhalten wir durch die aus dem zweiten Hauptprincip der Thermochemie gefolgerte Beziehung, dass die Differenz der gesuchten Wärmetönungen gleich der Verbrennungswärme

eines halben Moleculargewichtes Aethan zu Wasser und gelöster Kohlensäure sein muss. Thomsen erhielt im Mittel seiner sämtlichen Versuche für die Verbrennungswärme des Aethans:

$$370,44 \text{ cal.}$$

Demnach muss:

$$-x + y = 185,22 + 5,88 = 191,10 \text{ cal.}$$

sein. Lösen wir nun diese beiden Gleichungen in Bezug auf  $x$  und  $y$  auf, so erhalten wir:

$$x = 29,25 \text{ cal.} \quad \text{und} \quad y = 220,35 \text{ cal.}$$

## II. Versuchsdauer 30 Minuten.

$t$	$J$ (Ampères)	$\Delta - J\varrho$ (Volt)	$J(\Delta - J\varrho)$
0	0,34123	6,0770	2,0736
5	0,34948	6,0076	2,0995
10	0,35774	5,9899	2,1429
15	0,36187	5,9760	2,1625
20	0,35912	5,9729	2,1450
25	0,35636	5,9867	2,1334
30	0,35774	6,0148	2,1517

$$\frac{1}{t} \int_0^t J(\Delta - J\varrho) dt = 2,1324, \quad \frac{1}{t} \int_0^t J dt = 0,35575,$$

$$\alpha \int_0^t J(\Delta - J\varrho) dt = 907,38 \text{ cal.}$$

$$W = 833,16 \text{ cal.}$$

Zersetzte Wassermenge 59,744 mg.

Dem entsprechende Zersetzungswärme 227,04 cal.

Entwickelte Wasserstoffmenge 74,28 ccm.

Gefundene Kohlensäuremenge:

gasförmige 0,1394 g

gelöste 0,1198 „

$$0,2592 \text{ g} = 131,91 \text{ ccm.}$$

Dem entsprechen:

$$63,18 \text{ ccm} = 84,693 \text{ mg } \text{C}_2\text{H}_6,$$

entwickelt durch Spaltung von:

$$338,66 \text{ mg } \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2.$$

Es bleiben mithin als durch Verbrennung von Essigsäure entstanden:

$$5,55 \text{ ccm} = 10,906 \text{ mg } \text{CO}_2,$$

entsprechend:

$$7,44 \text{ mg verbrannter } \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2.$$

Es sind mithin im ganzen:

$$346,10 \text{ mg } \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$$

zerstört worden.

Es beträgt die

a) Neutralisationswärme der zerstörten Essigsäure . . . . . 77,45 cal.

b) die Lösungswärme der gasförmig entwichenen Kohlensäure . . . . . 18,68 cal.

c) die Neutralisationswärme der in der Lösung gefundenen Kohlensäure . . . . . 55,10 cal.

Die anzubringende Correction bestimmt sich also zu:

$$+ 41,03 \text{ cal.}$$

Wir erhalten demgemäss die beiden Gleichungen:

$$338,66 \frac{x}{59,86} + 7,44 \frac{y}{59,86} = 193,85 \text{ cal.}$$

$$-x + y = 191,1$$

$$\text{und endlich: } \begin{matrix} x = 29,42 \\ y = 220,52 \end{matrix} \text{ cal.}$$

### III. Versuchsdauer 30 Minuten.

$t$	$J$ (Ampères)	$A - J\varrho$ (Volt)	$J(A - J\varrho)$
0	0,25273	6,4131	1,6208
5	0,26568	6,3442	1,6855
10	0,27338	6,3087	1,7247
15	0,27642	6,2851	1,7373
20	0,27560	6,2918	1,7340
25	" "	6,3084	1,7386
30	0,27146	6,3171	1,7148

$$\frac{1}{t} \int_0^t J(A - J\varrho) dt = 1,7166, \quad \frac{1}{t} \int_0^t J dt = 0,27183,$$

$$\alpha \int_0^t J(A - J\varrho) dt = 730,45 \text{ cal.}$$

$$W = 674,37 \text{ cal.}$$

Zersetzte Wassermenge 45,65 mg.

Dem entsprechende Zersetzungswärme 173,48 cal.

Entwickelte Wasserstoffmenge 56,758 ccm.

Gefundene Kohlensäuremenge:

gasförmig 0,1072 g

gelöst 0,0887 "

$$0,1959 \text{ g} = 99,695 \text{ ccm.}$$

Dem entsprechen:

$$47,544 \text{ ccm} = 63,733 \text{ mg } \text{C}_2\text{H}_6$$

entwickelt durch Spaltung von:

$$254,85 \text{ mg } \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2.$$

Es bleiben mithin als durch Verbrennung von Essigsäure entstanden:

$$4,607 \text{ ccm} = 9,053 \text{ mg } \text{CO}_2,$$

entsprechend:

$$6,172 \text{ mg verbrannter } \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2.$$

Die Gesamtmenge der zerstörten Essigsäure beträgt mithin:

$$261,02 \text{ mg.}$$

Es ergibt sich:

a) die Neutralisationswärme der zerstörten Essigsäure . . . . . 58,41 cal.

b) die Lösungswärme der gasförmig entwichenen Kohlensäure . . . . . 14,36 cal.

c) die Neutralisationswärme der in der Lösung gefundenen Kohlensäure . . . . . 40,78 cal.

Die anzubringende Correctur beträgt also:

$$+ 31,99 \text{ cal.}$$

Durch Auflösung der beiden Gleichungen:

$$254,85 \frac{x}{59,86} + 6,172 \frac{y}{59,86} = 149,39$$

$$- x + y = 191,1$$

erhalten wir:

$$\left. \begin{array}{l} x = 29,74 \\ y = 220,84 \end{array} \right\} \text{ cal.}$$

Im Mittel dieser drei Versuche, die absichtlich mit verschiedenen Stromintensitäten ausgeführt wurden, um jede zufällige Uebereinstimmung auszuschliessen, ergibt sich:

$$\left. \begin{array}{l} x = 29,47 \\ y = 220,57 \end{array} \right\} \text{ cal.,}$$

d. h. bei der Spaltung eines in Milligrammen ausgedrückten Moleculargewichtes gelöster oder, wie wir angesichts der minimalen Lösungswärme gleichfalls sagen können, flüssiger Essigsäure in Aethan, Wasser und gelöste Kohlensäure werden:

$$29,47 \text{ cal.}$$

entwickelt. Die Verbrennungswärme derselben Menge Essigsäure zu Wasser und gelöster Kohlensäure beträgt:

$$220,57 \text{ cal.}$$

Entweicht die Kohlensäure im gasförmigen Zustande, so beträgt die Spaltungswärme:

23,59 cal.

und die Verbrennungswärme:

208,81 cal.

Dieser Werth befindet sich in sehr guter Uebereinstimmung mit den beiden bisher für die flüssige Säure erhaltenen:

210,3 cal. nach Favre und Silbermann,

210,79 „ nach Stohmann.

Die von Thomsen für die dampfförmige Säure gefundene Verbrennungswärme: 225,4 cal.

ist mit den obigen Zahlen nicht vergleichbar, da Berthelot und Ogier nachgewiesen haben, dass sich die Molecularwärme des Essigsäuredampfes besonders stark mit der Temperatur ändert.

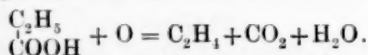
Die Uebereinstimmung der von mir gefundenen Verbrennungswärme mit den Angaben von Favre und Silbermann, sowie von Stohmann involvirt gleichzeitig eine Bestätigung des Thomsen'schen Werthes für die Verbrennungswärme des Aethans gegenüber den sehr stark abweichenden Angaben von Berthelot.

Aus der von mir gefundenen Verbrennungswärme berechnet sich die Bildungswärme der flüssigen Essigsäure aus amorphem Kohlenstoff und gasförmigem Wasserstoff zu:

$$(C_2, H_4, O_2) = 121,61 \text{ cal.}$$

#### Propionsaures Natrium.

Nach Analogie der bei der Electrolyse des Natriumacetats beobachteten Zersetzungsproducte hätte man erwarten sollen, dass die Propionsäure in normales Butan und Kohlensäure zerfällt. Diese Reaction tritt auch in der That ein, daneben aber, und zwar in überwiegendem Maasse, ein Zerfall der Säure in Aethylen und Kohlensäure, offenbar nach der Gleichung:



Es wurde zunächst eine mit Propionsäure angesäuerte Lösung von einem Theil Natriumpropionat in zwei Theilen

Wasser bei 0° C, mittelst vier Bunsen'scher Elemente electrolysirt. Die Analyse des von der reichlich auftretenden Kohlensäure befreiten Gases ergab:

	Vol. reduc. auf 0° C. u. 1 m Druck
Ursprüngliches Volumen . . . .	37,75
Nach Zusatz von Sauerstoff . . .	256,48
Nach der Explosion . . . . .	190,20
Nach Absorption der Kohlensäure	158,42

Die Contraction nach der Verbrennung beträgt demnach:

66,28,

und das Volumen der entstandenen Kohlensäure:

31,78.

Bezeichnet man das Volumen des in dem Gasgemenge vorhandenen Wasserstoffes mit  $x$ , das des Butans mit  $y$ , das des Aethylens endlich mit  $z$ , so erhält man durch Auflösung der drei Gleichungen:

$$x + y + z = 37,75$$

$$\frac{3x}{2} + \frac{7y}{2} + 2z = 66,28$$

$$4y + 2z = 31,78$$

Wasserstoff . . . .	23,57	=	62,43	Proc.
Butan . . . . .	1,71	=	4,53	"
Aethylen . . . . .	12,47	=	33,03	"
	37,75		99,99	Proc.

Um das Resultat dieser Analyse einer weiteren Prüfung zu unterziehen, wurde bei einem zweiten Versuche das aus der Zersetzungszelle entweichende und von Kohlensäure befreite Gas durch einen mit Brom beschickten Absorptionsapparat geleitet, um dann, nach dem Hindurchgehen durch eine mit Alkali gefüllte Waschflasche über Quecksilber aufgefangen zu werden. Das so behandelte Gas ergab bei der eudiometrischen Analyse folgende Resultate:

	Vol. reduc. auf 0° C. u. 1 m Druck
Ursprüngliches Volumen . . . .	34,25
Nach Zusatz von Sauerstoff . . .	154,72
Nach der Explosion . . . . .	99,36
Nach Absorption der Kohlensäure	91,90

Durch Auflösung der beiden Gleichungen:

$$\frac{3x}{2} + \frac{7y}{2} = 55,36, \quad 4y = 7,46,$$

erhält man:

Wasserstoff	32,54	=	94,57	Proc.
Butan	1,87	=	5,44	"
	34,41		100,01	Proc.

Das von dem Brom nicht aufgenommene Gas ist also ein Gemenge von Wasserstoff und Butan. Der Inhalt des Absorptionsapparates gab nach Entfernung des überschüssigen Broms durch Alkali ein farblos durchsichtiges, in Wasser untersinkendes Oel, welches nach dem Trocknen über geschmolzenem Chlorcalcium bei 128—129° siedete, also unzweifelhaft Aethylenbromid war.

Verdünnt man die Lösung des Propionats, so nimmt die Menge des Butans ab. So erhielt ich bei der Electrolyse einer Lösung, die auf einen Gewichtstheil eines Salzes 2,5 Gewichtstheile Wasser enthielt, ein Gas, dessen Analyse folgende Resultate ergab:

	Vol. reduc. auf 0° C. u. 1 m Druck
Ursprüngliches Volumen . . . .	37,77
Nach Zusatz von Sauerstoff . . .	203,27
Nach der Explosion . . . . .	137,96
Nach Absorption der Kohlensäure	107,36

Es beträgt demnach die Contraction:

65,31,

und die Menge der Kohlensäure:

30,60.

Setzt man diese Grössen in die oben aufgestellten Gleichungen ein, so erhält man:

Wasserstoff	= 23,48 = 62,17 Proc.
Butan	= 1,01 = 2,67 "
Aethylen	= 13,28 = 35,16 "
	<hr/>
	37,77 100,00 Proc.

Während also der Gehalt des Gases an Wasserstoff sich nicht beträchtlich geändert hatte, war der Procentsatz an Butan wesentlich gesunken, und der an Aethylen entsprechend gestiegen.

Es wurde nun schliesslich eine Lösung electrolysirt, welche auf einen Theil des Salzes 3,5 Gewichtstheile Wasser enthielt. Das dabei entweichende Gas erwies sich als ein Gemenge von Wasserstoff und Aethylen. So erhielt ich bei einem Versuch eine Gasprobe, deren Analyse Folgendes ergab:

	Vol. reduc. auf 0° C. u. 1 m Druck
Ursprüngliches Volumen . . . .	36,30
Nach Zusatz von Sauerstoff . . .	202,10
Nach der Explosion . . . . .	141,78
Nach Absorption der Kohlensäure	116,33.



Man erhält demnach durch Auflösung der beiden Gleichungen:

$$\frac{3x}{2} + 2y = 60,32, \quad 2y = 25,45.$$

Wasserstoff	= 23,28	= 64,14 Proc.
Aethylen	= 12,73	= 35,07 "
	36,01	99,21 Proc.

Die Analyse des bei einem zweiten Versuche aufgesammelten Gases ergab folgende Resultate:

Vol. reduc. auf 0° C. u. 1 m Druck

Ursprüngliches Volumen	. . . . .	42,03
Nach Zusatz von Sauerstoff	. . . . .	206,52
Nach der Explosion	. . . . .	136,57
Nach Absorption der Kohlensäure		106,95.

Löst man die beiden Gleichungen:

$$\frac{3x}{2} + 2y = 69,95, \quad 2y = 29,62$$

auf, so erhält man:

Wasserstoff	= 26,89	= 63,97 Proc.
Aethylen	= 14,81	= 35,23 "
	41,70	99,20 Proc.

Zum Ueberfluss wurde noch ein Versuch angestellt, bei dem das aus der Zersetzungszelle entweichende Gas zunächst durch Brom geleitet wurde. Man erhielt auf diese Weise wieder ein Oel, das durch seinen Siedepunkt (126—128° C.) unzweifelhaft als Aethylenbromid identificirt wurde, und ein Gas, das sich als reiner Wasserstoff erwies.

Vol. reduc. auf 0° C. u. 1 m Druck

Ursprüngliches Volumen	. . . . .	44,04
Nach Zusatz von Sauerstoff	. . . . .	135,63
Nach der Explosion	. . . . .	70,16
Nach Absorption der Kohlensäure		69,38

Die minimale Quantität Kohlensäure dürfte wohl einer Spur von Aethylen zuzuschreiben sein, welche der Absorption durch das Brom entgangen war. — Die Contraction beträgt:

$$65,47,$$

woraus sich gemäss der Gleichung:

$$\frac{3x}{2} = 65,47,$$

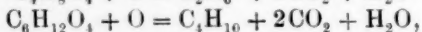
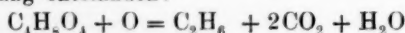
die Menge des Wasserstoffs zu:

$$43,65,$$

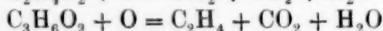
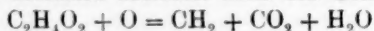
also in sehr naher Uebereinstimmung mit dem zur Analyse verwendeten Gasvolumen berechnet.

Das Ergebniss dieser Untersuchung zusammengehalten mit den Beobachtungen bei der Electrolyse verschieden concentrirter Lösungen von Natriumacetat legt den Gedanken nahe, dass die bei der Electrolyse auftretenden Grenzkohlenwasserstoffe — Aethan bez. Butan — die Zersetzungsproducte von Doppelmoleculen sind, die sich in den concentrirten Lösungen befinden, und bei progressiver Verdünnung der Lösungen in die normalen Moleculé gespalten werden. Die Existenz solcher Doppelmoleculé in dem Dampf der Säuren bei Temperaturen, die ihrem Siedepunkte nahe liegen, haben Horstmann und Ramsay im hohen Grade wahrscheinlich gemacht.

Es wäre demnach das Aethan, bez. das Butan, nach der Gleichung entstanden:



während die normalen Moleculé nach den Gleichungen:

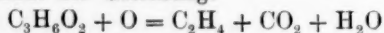


zerfallen. Da nun das Methylen, wie die Beobachtungen von H. v. Miller sowie von Bourgoin über die Electrolyse der Malonsäure beweisen, nicht existenzfähig ist unter den vorliegenden Versuchsbedingungen, so würde das normale Essigsäuremolecul vollständig verbrannt werden, während das entsprechende Zersetzungsproduct des normalen Propionsäuremoleculs wegen seiner grösseren Beständigkeit nachgewiesen werden kann.

Anderweitige Zersetzungsproducte als die oben erörterten gasförmigen konnten bei der Electrolyse der Propionsäure nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Es wurden schliesslich noch einige quantitative Versuche in der früher beschriebenen Weise ausgeführt.

Dieselben führten jedoch nicht zu dem erwarteten Resultat. Schon die Zusammensetzung des Gases liess darauf schliessen, dass zum mindesten zwei Processe nebeneinander verlaufen. Laut der Gleichung:



muss für jedes Volumen an der Kathode abgeschiedenen Wasserstoffs ein Volumen Aethylen frei werden.

Da nun das Gas bedeutend weniger Aethylen enthielt, als nach dieser Reaktionsgleichung zu erwarten war, so musste bei der nahezu vollständigen Abwesenheit von Sauerstoff eine Verbrennung der Säure nach der Gleichung:



stattfinden, wonach für jedes Volumen disponiblen Sauerstoffs  $\frac{6}{7}$  Volumina Kohlensäure entstehen müssten. Sämmtliche Versuche ergaben aber einen Ueberschuss von Kohlensäure, wie aus der nachstehenden kleinen Tabelle ersichtlich ist.

Versuchsdauer 1 Stunde.

Strom- intensität Ampères	Berechnete Wasserstoff- menge	Elementaranalyse		Kohlensäuremenge	
		Kohlen- säure	dem entspr. Aethylen	gefunden	berechn.
0,40857	170,62 ccm	0,2702 g	68,76 ccm	gasförm. 0,2256 gelöst 0,0211 0,2467	0,2209
0,74710	311,98 "	0,5514 "	140,31 "	gasförm. 0,4243 gelöst 0,0533 0,4776	0,4203
0,81187	339,04 "	0,6204 "	157,87 "	gasförm. 0,4545 gelöst 0,0670 0,5215	0,4628
0,36373	151,90 "	0,2046 "	52,06 "	gasförm. 0,1725 gelöst 0,0344 0,2069	0,1864

Bei der grossen Sorgfalt, die auf diese Versuche verwendet wurde, halte ich grobe analytische Fehler für ausgeschlossen. Ich schreibe diese Abweichung einer kleinen Menge von Polyäthylenen zu, die in der Flüssigkeit verblieben, deren Menge jedoch zu gering war, um sicher nachgewiesen werden zu können. Bei der bekannten grossen Neigung der Olefine, sich zu polymerisiren, hätte diese Erscheinung nichts Ueberraschendes. Jedenfalls ist aber die Reaction nicht glatt genug, um für thermochemische Versuche benutzt werden zu können.

#### Oxalsaures Kalium.

Bei der Electrolyse einer auf 0° C. abgekühlten Lösung von einem Gewichtstheil dieses Salzes in vier Gewichtstheilen Wasser entweicht neben reichlichen Mengen von Kohlensäure

nur Wasserstoff. Es ergab z. B. die Analyse einer Gasprobe, welche eine Stunde nach Schliessung des Stromes aufgesammelt wurde:

	Vol. reduc. auf 0° C. u. 1 m Druck
Ursprüngliches Volumen . . . .	44,58
Nach Zusatz von Sauerstoff . . .	134,43
Nach der Explosion . . . . .	67,76
Nach Absorption der Kohlensäure	67,68.

Das Gas war also frei von Kohlenstoff. Die Contraction nach der Verpuffung betrug:

$$66,67,$$

woraus sich gemäss der Gleichung:

$$\frac{3x}{2} = 66,67, \quad x = 44,45$$

ergibt. Das Gas war also reiner Wasserstoff.

Um mich zu vergewissern, dass die Reaction in allen Stadien der Electrolyse gleich verläuft, wurde bei einem zweiten Versuche die für die Analyse bestimmte Gasprobe schon eine halbe Stunde nach erfolgtem Stromschluss aufgesammelt. Bei der Analyse dieses Gases ergab sich Folgendes:

	Vol. reduc. auf 0° C. u. 1 m Druck
Ursprüngliches Volumen . . . .	42,17
Nach Zusatz von Sauerstoff . . .	135,72
Nach der Explosion . . . . .	73,19
Nach Zusatz von Wasserstoff . .	295,60
Nach der Explosion . . . . .	77,61.

Gemäss der nach der letzten Verpuffung eingetretenen Contraction enthält das nach der ersten Verbrennung zurückgebliebene Gas:

72,66 Vol. Sauerstoff,

es waren ihm mithin:

0,53 Vol. Stickstoff

beigemengt, woraus sich der Luftgehalt der ursprünglichen Gasprobe zu:

0,67 Vol.

und das Volumen des brennbaren Gases zu:

41,50 Vol.

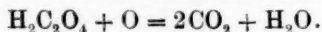
ergibt. Die nach der ersten Explosion beobachtete Contraction beträgt:

62,53,

woraus sich gemäss der Gleichung:

$$\frac{3x}{2} = 62,53, \quad x = 41,69$$

ergibt. Also auch dieses Gas war reiner Wasserstoff, sodass die Oxalsäure ohne Zweifel an der Anode vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt wird, nach der Gleichung:



Die bei den alsbald zu besprechenden calorimetrischen Versuchen aufgeführten Kohlensäurebestimmungen haben diese Annahme vollständig bestätigt.

Bezüglich der an die unmittelbaren Ergebnisse der Wärmemessungen anzubringenden Correctur, um aus denselben die Verbrennungswärme der gelösten Oxalsäure zu Wasser und gelöster Kohlensäure abzuleiten, ist Folgendes zu bemerken.

Bei vollständiger Verbrennung der an der Anode zunächst abgeschiedenen Oxalsäure müsste gemäss der oben aufgestellten Reaktionsgleichung für jedes Volumen an der Kathode abgeschiedenen Wasserstoffs das doppelte Volumen Kohlensäure entstehen. Die berechnete Kohlensäuremenge in Grammen betrüge also:

$$2\text{H} \cdot 0,001\,965,$$

wenn H wieder die aus der Stromintensität berechnete Wasserstoffmenge in Cubikcentimetern ausgedrückt bezeichnet. Verbliebe nun die gesammte Kohlensäure in der Lösung, so würde das an der Kathode abgeschiedene Kaliumhydroxyd gerade hinreichen, um die gebildete Kohlensäure im Verein mit dem Lösungswasser in Kaliumbicarbonat überzuführen. Da aber ein Theil der Kohlensäure immer im gasförmigen Zustande entweicht, so muss ein Ueberschuss von Alkali vorhanden sein, es muss mithin ein Theil der Kohlensäure als Kaliumbicarbonat ( $\text{KHCO}_3$ ), ein anderer Theil als neutrales Carbonat ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) gelöst sein. Bezeichnen wir den ersten Antheil, in Milligrammen ausgedrückt, mit „x“, den zweiten mit „y“, die gesammte in der Lösung vorhandene Kohlensäure mit „C“, so ist:

$$x + y = C.$$

Es brauchen nun aber die x Milligramme Kohlensäure zu ihrer Ueberführung in Kaliumbicarbonat:

$$x \frac{39,04}{43,9} \text{ mg Kalium,}$$

und die  $y$  Milligramme Kohlensäure, die sich als neutrales Carbonat in der Lösung befinden:

$$y \frac{78,06}{43,9} \text{ mg Kalium.}$$

Bezeichnen wir daher die mit Hülfe des Faraday'schen Gesetzes aus der Stromintensität berechnete Menge des an der Kathode abgeschiedenen Kaliums mit  $K$ , so muss:

$$x + 2y = K \frac{43,9}{39,08}$$

sein. Durch Auflösung dieser beiden Gleichungen erhält man dann  $x$  und  $y$ .

Beträgt nun die direct gemessene Wärmemenge vermehrt um die Zersetzungswärme des Wassers und vermindert um die Joule'sche Wärme  $Q$ , so erhalten wir die gesuchte Verbrennungswärme der Oxalsäure, indem wir von  $Q$  die Neutralisationswärme der  $x$  Milligramme Kohlensäure zu Kaliumbicarbonat und der  $y$  Milligramme Kohlensäure zu neutralem Carbonat abziehen, die Neutralisationswärme der verbrannten Oxalsäuremenge, sowie die Lösungswärme der im Gaszustande entwichenen Kohlensäure dagegen addiren. Bei der Berechnung dieser Correctur benutzen wir wieder die Thomsen'schen Daten:

$$(\text{CO}_2, \text{aq.}) = 5,88 \text{ cal.}$$

$$(2\text{NaHO aq., CO}_2 \text{ aq.}) = 20,184 \text{ cal.}$$

$$(\text{NaHO aq., CO}_2 \text{ aq.}) = 11,016 \text{ cal.}$$

$$(2\text{NaHO aq., H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ aq.}) = 28,28 \text{ cal.}$$

Es mag noch erwähnt werden, dass für die gesammte in der Lösung befindliche Kohlensäuremenge die Differenz der berechneten Gesamtmenge weniger der gefundenen freien Kohlensäuremenge eingesetzt wurde, da mir die letztere Zahl mit geringeren Versuchsfehlern behaftet erscheint, als die in der Lösung gefundene Kohlensäuremenge.

Die Resultate der drei calorimetrischen Versuche waren folgende:

## I. Versuchsdauer 31 Minuten.

$t$	$J$ (Ampères)	$\Delta - J_Q$ (Volt)	$J(\Delta - J_Q)$
0	0,35327	3,8205	1,3497
5	0,33650	3,8960	1,3110
10	0,33711	3,8888	1,3110
15	0,33871	3,8796	1,3141
20	0,34091	3,8704	1,3195
25	0,34135	3,8685	1,3205
30	0,34268	3,8594	1,3225

$$\frac{1}{t} \int_0^t J(\Delta - J_Q) dt = 1,3175, \quad \frac{1}{t} \int_0^t J dt = 0,33881,$$

$$\alpha \int_0^t J(\Delta - J_Q) dt = 579,31 \text{ cal.}$$

$$W = 571,80 \text{ „}$$

Zersetzte Wassermenge 58,80 mg.

Dem entsprechende Zersetzungswärme 223 45 cal.

Menge der verbrannten Oxalsäure 293,92 mg.

Menge des abgeschiedenen Kaliums 255,55 mg.

Gefundene Kohlensäuremenge:

gasförmig 0,0463 g

gelöst 0,2402 „

0,2865 g

berechnet 0,2874 g

Durch Auflösung der beiden Gleichungen:

$$x + y = 241,1, \quad x + 2y = 255,55 \frac{43,9}{39,03}$$

erhält man:  $x = 194,76; \quad y = 46,34.$

Es beträgt:

a) die Neutralisationswärme der  $x$  Milligramme  $\text{CO}_2$  zu  $\text{KHCO}_3$  . . . . . 48,87 cal.

b) die Neutralisationswärme der  $y$  Milligramme  $\text{CO}_2$  zu  $\text{K}_2\text{CO}_3$  . . . . . 21,31 „

c) die Neutralisationswärme der verbrannten  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  . . . . . 92,58 „

d) die Lösungswärme der gasförmig entwichenen  $\text{CO}_2$  . . . . . 6,20 „

Die gesammte Correctur beträgt also:

28,60 cal.,

woraus sich die Verbrennungswärme der Oxalsäure zu:

571,80 + 223,45 - 579,31 + 28,60 = 244,54 cal.,  
 oder für ein in Milligrammen ausgedrücktes Moleculargewicht  
 zu: 74,70 cal. ergibt.

## II. Versuchsdauer 31 Minuten.

$t$	$J$ (Ampères)	$\Delta - J\varrho$ (Volt)	$J(\Delta - J\varrho)$
0	0,34820	3,7966	1,3220
5	0,33575	3,8359	1,2879
10	0,33813	3,8217	1,2922
15	0,33864	3,8163	1,2924
20	0,34078	3,8040	1,2963
25	0,33972	3,7988	1,2905
30	" "	3,7953	1,2893

$$\frac{1}{t} \int_0^t J(\Delta - J\varrho) dt = 1,2929, \quad \frac{1}{t} \int_0^t J dt = 0,33901,$$

$$\alpha \int_0^t J(\Delta - J\varrho) dt = 568,50 \text{ cal.}$$

$$W = 559,16 \text{ „}$$

Zersetzte Wassermenge 58,83 mg.

Dem entsprechende Zersetzungswärme 223,56 cal.

Menge der verbrannten Oxalsäure 294,09 mg.

Menge des abgeschiedenen Kaliums 255,70 mg.

Gefundene Kohlensäuremenge:

gasförmig 0,0506 g

gelöst 0,2341 „

0,2847 g

berechnet 0,2876 „

Durch Auflösen beider Gleichungen:

$$x + y = 237,00, \quad x + 2y = 255,70 \begin{matrix} 43,9 \\ 39,03 \end{matrix}$$

erhält man:  $x = 186,4; \quad y = 50,6.$

Es beträgt die Neutralisationswärme:

a) der  $x$  Milligramme  $\text{CO}_2$  zu  $\text{KHCO}_3$  . . . . 46,67 cal.

b) der  $y$  Milligramme  $\text{CO}_2$  zu  $\text{K}_2\text{CO}_3$  . . . . 23,27 „

c) der verbrannten  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  . . . . . 92,58 „

d) die Lösungswärme der im Gaszustande ent-  
 wichenen  $\text{CO}_2$  . . . . . 6,78 „

Die gesammte Correctur berechnet sich demnach zu:

29,42 cal.



Es beträgt daher die Verbrennungswärme der Oxalsäure:

$$559,16 + 223,56 - 568,50 + 29,42 = 243,64 \text{ cal.}$$

oder für ein in Milligrammen ausgedrücktes Moleculargewicht:  
74,46 cal.

### III. Versuchsdauer 30 Minuten.

$t$	$J$ (Ampères)	$\Delta - J\varrho$ (Volt)	$J(\Delta - J\varrho)$
0	0,36515	3,5993	1,3143
5	0,34968	3,7058	1,2958
10	0,34680	3,7114	1,2871
15	0,34432	3,7114	1,2780
20	0,34617	3,6874	1,2764
25	0,34060	3,6982	1,2596
29	0,34187	3,6808	1,2554

$$\frac{1}{t} \int_0^t J(\Delta - J\varrho) dt = 1,2778, \quad \frac{1}{t} \int_0^t J dt = 0,34674,$$

$$\alpha \int_0^t J(\Delta - J\varrho) dt = 543,73 \text{ cal.}$$

$$W = 535,01 \text{ „}$$

Zersetzte Wassermenge 58,23 mg.

Dem entsprechende Zersetzungswärme 221,28 cal.

Menge der verbrannten Oxalsäure 291,10 mg.

Menge des abgeschiedenen Kaliums 253,10 „

Gefundene Kohlensäuremenge:

gasförmig 0,0495 g

gelöst 0,2319 „

0,2814 g

berechnet 0,2847 g

Durch Auflösung der beiden Gleichungen:

$$x + y = 235,2, \quad x + 2y = 253,10 \frac{43,9}{39,03}$$

erhält man:  $x = 185,73; \quad y = 49,47.$

Es beträgt:

a) die Neutralisationswärme der  $x$  Milligramme

$\text{CO}_2$  zu  $\text{KHCO}_3$  . . . . . 46,61 cal.

b) die Neutralisationswärme der  $y$  Milligramme

$\text{CO}_2$  zu  $\text{K}_2\text{CO}_3$  . . . . . 22,75 „

c) die Neutralisationswärme der verbrannten

Oxalsäure . . . . . 91,69 „

d) die Lösungswärme der gasförmig entwie-

nen  $\text{CO}_2$  . . . . . 6,63 „

Die gesammte Correctur berechnet sich demnach zu:  
 28,96 cal.,  
 sodass die Verbrennungswärme der Oxalsäure:  
 $535,01 + 221,28 - 543,73 + 28,96 = 241,52$  Cal.  
 oder für ein in Milligrammen ausgedrücktes Moleculargewicht:  
 74,49 cal.  
 beträgt.

Es ergibt sich also im Mittel dieser drei Bestimmungen die Verbrennungswärme der gelösten Oxalsäure zu gelöster Kohlensäure und Wasser gleich:  
 74,55 cal.

Berthelot erhielt bei der Oxydation der Oxalsäure mittelst Kaliumpermanganat:

71,1 cal.,  
 also eine beiläufig um 5 Proc. zu niedere Zahl. Thomsen bestimmte die Oxydationswärme mittelst unterchloriger Säure zu:  
 71,4 cal.,

woraus sich für die Verbrennungswärme der gelösten Säure zu Wasser und gasförmiger Kohlensäure:  
 62 cal.

ergeben, während dieselbe nach meinen Versuchen:

62,79 cal.  
 beträgt. Die Uebereinstimmung dieser beiden Zahlen ist als eine befriedigende zu bezeichnen.

Setzen wir mit Thomsen die Lösungswärme der wasserfreien Oxalsäure gleich:

- 226 cal.,  
 so ergibt sich aus meinen Versuchen die Verbrennungswärme der festen Oxalsäure zu:

60,53 cal.,  
 also die Bildungswärme aus amorphem Kohlenstoff und gasförmigem Wasserstoff zu:

202,12 cal.  
 Aus der von Thomsen gefundenen Verbrennungswärme berechnet sich für die Bildungswärme der festen Säure der Werth:  
 202,43 cal.,

also in sehr guter Uebereinstimmung mit der von mir gefundenen Bildungswärme.

Angesichts dieser Uebereinstimmung zweier nach ganz

verschiedenen Methoden erhaltenen Werthe muss die von Stohmann gefundene Verbrennungswärme:

51,39 cal. sein,

woraus sich die Bildungswärme zu:

210,78 cal.

berechnet, als fehlerhaft bezeichnet werden.

Ich betrachte es als ein Hauptresultat dieser stellenweise recht mühsamen Experimentaluntersuchung, dass sich durchweg, soweit eine directe Vergleichung möglich war, eine Bestätigung der Thomsen'schen Versuchsdaten ergeben hat. Ich gestehe, dass ich dieses Resultat bei der vollendeten experimentellen Sicherheit und Umsicht des verdienstvollen dänischen Forschers vorhergesehen habe, und ich wäre erfreut, wenn diese bescheidene Untersuchung dazu beitrüge, die heftige Polemik, die man gegen seine Resultate beliebte, auf ihr richtiges Maass zurückzuführen, soweit sie sich auf die directen Versuchsergebnisse bezog.

Graz, im März 1889.

#### ***V. Zerstäuben der Körper durch das ultraviolette Licht; von Philipp Lenard und Max Wolf.***

(Hierzu Taf. V Fig. 3.)

1. Hertz' Entdeckung einer Wirkung des ultravioletten Lichtes auf die Schlagweite electrischer Funken<sup>1)</sup> folgte eine Reihe von Untersuchungen, in denen diese Wirkung näher studirt wurde. Es fand sich, dass das Licht nicht auf das Gas zwischen den Electroden und nicht auf die Anode, sondern blos auf die Kathode wirkt (E. Wiedemann und Ebert)<sup>2)</sup>, dass es also den Uebergang von negativer Electricität in die Luft veranlasst, wo er sonst nicht stattgefunden hätte. Man fand, dass auch negative Electricität von geringer Spannung durch ultraviolette Bestrahlung in die Luft entladen wird

1) Hertz, Wied. Ann. **31**. p. 983. 1887.

2) Wiedemann u. Ebert, Wied. Ann. **33**. p. 241. 1888.

(Hallwachs)<sup>1)</sup> und sich nach den Leitern der Umgebung ergibt. So kam man dazu, aus zwei durch Luft getrennten Metallen, deren eines bestrahlt wurde, eine „photoelectrische Zelle“ zusammenzusetzen (Stoletow).<sup>2)</sup>

Der letzte Fortschritt wurde von Hallwachs<sup>3)</sup> und Righi gemacht, welche fanden, dass auch ein unelectrischer Körper durch blosse Bestrahlung zur Kathode wird, d. h. dass er negative Electricität von sich abgibt und also selbst positiv electrisch zurückbleibt. Righi hat diese Wirkung einer sehr genauen Untersuchung unterworfen, und man findet in seiner Abhandlung<sup>4)</sup> auch die gesammte Literatur sorgfältig zusammengestellt. Er fand, dass ein Körper, der durch das ultraviolette Licht negative Electricität abgibt, dabei zurückgestossen wird, während die von ihm abfliegenden Träger der negativen Electricität längs der Kraftlinien nach den Leitern der Umgebung ziehen. Ueber die Natur dieser abgehenden Träger der Electricität sagt Righi: „Aus noch unbekannten Gründen veranlasst das ultraviolette Licht, wenn es auf ein Metall fällt, die Gastheilchen nächst dessen Oberfläche, oder die an dieser adhärirenden Gastheilchen, sich mit negativer Ladung zu entfernen, den Leiter positiv electrisch zurücklassend.“

2. Wir hatten uns, insbesondere aus Nahrwold's vorsichtigen Untersuchungen<sup>5)</sup>, die Meinung gebildet, Gase könnten niemals electrisch geladen werden, und auch kein Theilchen derselben wäre im Stande, irgend eine Quantität Electricität aufzunehmen. So oft in einer Gasmasse eine electrische Ladung gefunden wurde, liess sich nachweisen, dass sie Staub enthielt, und es war nicht möglich, eine Ladung anders hinein-zubringen, als indem man Staub in dieselbe brachte. Staub kann electrirt werden, ein Gas nicht.

So kamen wir dazu, zu denken, das was von dem ultravioletten Lichte veranlasst würde, ein bestrahltes Metall mit negativer Ladung zu verlassen, müsse das zerstäubte Metall

1) Hallwachs, Wied. Ann. 33. p. 301. 1888.

2) Stoletow, Compt. rend. 106. p. 1149. 1888.

3) Hallwachs, Wied. Ann. 34. p. 731. 1888.

4) Righi, Mem. della Reale Acad. di Bologna. (4) 9. p. 369. 1888.

5) Nahrwold, Wied. Ann. 31. p. 448. 1887 u. 35. p. 107. 1888.

sein, oder mit anderen Worten: das ultraviolette Licht zerstäube die Körper.

Unsere Vermuthung wurde durch die folgenden Versuche bestätigt.

3. Um das Weggehen von Metalltheilchen durch die ultraviolette Bestrahlung nachzuweisen, versuchten wir zuerst, dünne Metallschichten auf Glas in einer Bogenlampe längere Zeit zu beleuchten, um ein Dünnerwerden an den bestrahlten Stellen zu erzielen, das in der Durchsicht hätte wahrgenommen werden können. Eine Gewichtsabnahme nachzuweisen, konnten wir in einigermaßen annehmbaren Zeiträumen nicht erwarten.

Wir klebten Goldblatt (etwa  $70 \cdot 10^{-6}$  mm dick) mit einem zähen Fett auf Glas, beschatteten es an einigen Stellen durch in 2 mm Abstand übergelegte und mit dem Goldblatt leitend verbundene Stanniolstege und verschlossen das Ganze durch einen Gypsdeckel staubdicht. Ein zweites ähnliches Goldblatt war mit einem Glimmer bedeckt, welcher in einem Ausschnitt eine Quarzplatte trug, unter der sich wieder eine durch Stanniol beschattete Stelle befand. Ebenso waren noch viel dünnere, niedergeschlagene Gold- und Silberschichten hergerichtet. Eine versilberte Platte war ferner zur Hälfte galvanisch verkupfert. Die Grenze zwischen Kupfer und Silber war genau markirt, und der davorstehende Quarz war so gerichtet, dass die Grenze zwischen Quarz und Glimmer gerade auf die von Kupfer und Silber projecirt wurde, das Silber also kein Ultraviolett erhalten konnte. Endlich war eine kreisförmige Goldplatte auch durch Glimmerblatt mit Quarzfenster bedeckt. Drähte, welche das Ganze zusammenhielten, gingen über den Quarz hinweg und beschatteten diesen an einzelnen Strichen.

Bei allen diesen Apparaten waren nach der Belichtung in der Bogenlampe, die ca. 50 Stunden dauerte, im wesentlichen zwei verschiedene Wirkungen zu bemerken: 1) Dort, wo die Schichten ultraviolettes Licht erhalten hatten, war im reflectirten Lichte ein Matt- oder Rauwerden der Oberfläche zu constatiren, die Quarze und Stege also abgebildet. Im durchgehenden Lichte sah man nichts verändert. Dort, wo die Schichten kein ultraviolettes Licht erhalten hatten (es waren auch Glasstege angebracht), war kein Rauherwerden der Oberfläche eingetreten, sondern sie hatte ihr ursprüngliches Aus-

sehen bewahrt. Bei der kreisförmigen Goldplatte waren die Stellen, wo der Quarz selbst durch die Drähte von aussen beschattet war, als unverändert gebliebene Striche abgebildet, während die übrigen Theile mit Staub bedeckt waren. 2) Die Grenze zwischen Kupfer und Silber war etwas gewandert, und zwar hatte sich das bestrahlte Kupfer auf die Seite des unbestrahlten Silbers hinübergezogen.

Aus diesen Beobachtungen liess sich noch kein unmittelbarer Schluss ziehen; wir werden aber im Folgenden sehen, dass sich diese zwei Wirkungen nothwendig ergeben mussten.

4. Wir schlugen einen anderen Weg ein und suchten den Staub der bestrahlten Körper direct auf seinem Wege durch die Luft nachzuweisen, und dazu verwandten wir als handlichstes Reagenzmittel auf feinen Staub den Aitken-Helmholtz'schen Dampfstrahl.<sup>1)</sup>

Unsere Lichtquelle hierbei bildeten bei den meisten Versuchen die Funken eines grossen Ruhmkorff-Inductors zwischen spitzen Zinkelectroden. Der Unterbrecher gab 32 Funken in der Secunde; zwei grosse Leydener Flaschen von zusammen 0,01 Mikrofarad Capacität waren eingeschaltet, und es wurde volle Schlagweite von 12 mm angewandt. Den primären Strom lieferten sechs Bunsenelemente. Wir haben aber eine Reihe unserer Versuche auch mit electricischem Lichte zwischen Zink und Kohle (nach Righi<sup>2)</sup>) ausgeführt, resp. wiederholt, welches eine mächtige ultraviolette Lichtquelle abgibt, während das gewöhnliche electricische Licht (ca. 65 Volt Klemmspannung in jedem Falle) ärmer an ultravioletten Strahlen als das Funkenlicht ist. Magnesiumlicht enthält noch weniger dieser Strahlen. Das Funkenlicht enthält verhältnissmässig am wenigsten längere Wellen und ist dadurch sehr vortheilhaft, indem es weder das Auge blendet, noch nahestehende Apparate durch Strahlung erwärmt.

Die Lichtquelle befand sich immer vor einem genügend grossen Zinkschirm, in dessen Mitte ein Loch von 3 cm Durchmesser ausgeschnitten war, das wir durch verschiedene Quarzlinsen oder Platten, resp. Gyps staubdicht verschlossen, und

1) Aitken, Trans. Roy. Soc. Edinburgh. **30**. p. 337. 1881. — R. v. Helmholtz, Wied. Ann. **32**. p. 1. 1887.

2) Righi, l. c. p. 379.

durch welches das Licht zu den zu bestrahlenden Körper austrat. Bei Benutzung der Inductionsfunken bedeckten wir die Oeffnung ausserdem öfters noch mit einem Drahtgitter (wie der Schirm zur Erde abgeleitet), um uns zu überzeugen, ob etwa durch die Oeffnung dringende electriche Oscillationen von Einfluss waren, konnten aber nie etwas bemerken.

Zum Vergleiche der ultravioletten Intensitäten der verschiedenen Lichtquellen stellen wir den Hallwachs'schen Versuch<sup>1)</sup> mit denselben an. Eine blankgeputzte Zinkscheibe von 8 cm Durchmesser war verbunden mit Goldblattelektroskop und demselben ein Ausschlag von etwa  $-1000$  Volts gegeben. Folgendes sind im Mittel die Zeiten, innerhalb deren sich dieser Ausschlag durch die Belichtung der Zinkplatte auf  $-200$  Volts verringerte.

Zinkplatte in 30 cm Abstand von d. Lichtquelle.	Gew. Kohlenbogen	17.2
" " " " " " " "	Zink-Lichtbogen	2 3
" " " " " " " "	Funkenlicht	10 7
" " 10 cm " " " "	"	1 9

Mit dem Funkenlichte konnten wir einer viel kleineren unelectrischen Zink- oder Kupferplatte in 30—40 cm Abstand in einigen Secunden eine mit Säulenelectroskop stark bemerkbare positive Ladung ertheilen.

5. Bei unseren ersten Versuchen mit dem Dampfstrahl stiessen wir auf eine unerwartete Erscheinung. Befand sich nämlich hinter dem Zinkschirme mit dem Quarzfenster nichts als der Dampfstrahl, so erfolgte bei Belichtung Staubanzeige in demselben. Dieselbe wurde gänzlich verhindert durch Abschneiden des ultravioletten Lichtes mittelst eines zwischen Lichtquelle und Quarz geschobenen Glas- oder Glimmerstreifens. Es wurde also hier irgend ein Körper durch das ultraviolette Licht zerstäubt. Ob der Dampfstrahl vom Lichte getroffen wird oder nicht, war gleichgültig.

Wir versuchten nun, diesen Staub in einem grossen Glasballon, wie Aitken und Kiessling<sup>2)</sup>, nachzuweisen. Dazu war in den Hals des Ballons ein Kautschukstopfen eingesetzt,

<sup>1)</sup> Hallwachs, Wied. Ann. 33. p. 301. 1888.

<sup>2)</sup> Aitken, l. c. — Kiessling, Abhandl. d. Naturw. Vereins Hamburg-Altona. 8. Abth. I. 1884.

der eine weite Oeffnung zum Einlassen des Lichtes und zwei engere für zwei Glasröhren besass. In der weiten Oeffnung steckte ein kurzes Glasrohr, das an seinem inneren Ende luftdicht eine Quarzlinse angekittet trug. Durch die Röhren der engen Oeffnungen konnte man durch den Ballon Luft saugen, die vorher ein Wattefilter passirt hatte, und also ihn staubfrei machen. Im Ballon befand sich stets etwas Wasser. Um den Balloninhalt auf Staub zu prüfen, konnte man mit einer kleinen Druckpumpe staubfreie Luft hineinpresse und dann durch plötzliches Ausziehen eines Hahnkegels die Luft sich wieder ausdehnen lassen; der Wasserdampf der so übersättigten Luft condensirt sich dann an etwa vorhandenen Staubkernen und macht sie als Nebel sichtbar.

Nachdem der Ballon durch genügend langes Durchsaugen vollkommen staubfrei gemacht worden war, bedeckten wir die Oeffnung, durch die das Funkenlicht in den Ballon treten konnte, mit einer Glasplatte und liessen nun 10 m lang vor derselben die Inductionsfunken überspringen. Der Ballon erwies sich danach noch als vollkommen staubfrei. Nun wurde die Glasplatte, die bisher das ultraviolette Licht abhielt, weggenommen und das Licht 10 m lang wieder auffallen gelassen. Wurde jetzt der Ballon auf Staub geprüft, so zeigte sich starker Nebel. War bei diesem Versuche der Ballon durch einen zwischengesetzten Zinkschirm mit Gitter vor den electrischen Schwingungen geschützt, so war das Resultat dasselbe. (Wir prüften den Ballon vier Stunden nach diesem Versuche nochmals und fanden noch viel Staub darin.) In diesem Versuche wurde nichts an der inneren Oberfläche des Ballons vom Licht getroffen, ausser der Quarzlinse und der benetzten hinteren Glaswand des Ballons. Es erwies sich später, dass mit Wasser benetzte Körper keinen Staub abgeben, ausserdem zeigte eine noch näher der Lichtquelle als diese Glaswand im Ballon isolirt angebrachte Zinkplatte bei Bestrahlung durch die Quarzlinse kaum Spuren des Hallwachs'schen Effectes, sodass das ultraviolette Licht durch den gesättigten Dampf wohl ziemlich absorbirt war. Die Staubabgabe, die sich als Wirkung des ultravioletten Lichtes gezeigt hatte, konnte also bloß von der inneren Quarzoberfläche ausgegangen sein. Ultraviolett durchstrahlter Quarz zerstäubt also an seiner hinteren Fläche.



Die Quarzlinse war in jedem Fall vorher mit Alkohol sorgfältig gereinigt, und es war darauf geachtet, dass sie sich nicht mit Feuchtigkeit beschlug.

Unter diesen Umständen konnten wir die Staubabgabe bestrahlter Körper im Ballon nicht untersuchen und kehrten daher zum Dampfstrahl zurück.

6. Wir haben den Weg, den der Staub vom Quarze aus nimmt, durch einige Versuche verfolgt. Eine Quarzplatte war staubdicht auf das Loch einer kreisförmigen Pappe gekittet und dieser Pappschirm so hinter den schützenden Zinkschirm gestellt, dass der Quarz dem Schirm abgewandt war und durch das Loch des Zinkschirmes bestrahlt werden konnte. Diese Anordnung trafen wir, um den Quarz von den im Zinkschirm verlaufenden electrischen Schwingungen (man konnte Funken von 1 mm Länge aus ihm ziehen, trotzdem er zur Erde abgeleitet war) zu entfernen und zugleich den Funkenstaub vom Dampfstrahl abzuhalten. Wurde der Quarz nun belichtet, so reagierte der Dampfstrahl überall hinter<sup>1)</sup> den Schirmen in der Umgebung des Quarzes. Ein Glasplättchen, ein wenig grösser als der Quarz, hinter diesen angelegt, verhinderte das Staubabgeben gänzlich.

Je weiter der Dampfstrahl vom Quarz entfernt war, um so später begann er nach Eintreten der Belichtung zu reagiren, und um so länger zeigte er nach Beendigung der Belichtung noch Staub an. Indem wir den Dampfstrahl hart am Schirm hinführten, fanden wir z. B. folgende Zeiten (Mittel):

Entfernung vom Quarz nach links	Zeit bis zum Eintritt d. Reaction	Dauer der Nachwirkung
0 cm	0,3*	0,5*
2	0,3	0,6
5	0,6	1,0
8	1,4	2,4
13	2,4	3,4
20	5,6	8,8
26	9,4	12,4

Indem wir den Dampfstrahl an verschiedene Orte hinter dem Schirm brachten, bemerkten wir oft deutlich die Richtung, von der her der Strahl zu reagiren begann. So reagirte er z. B. an einem Punkte unmittelbar hinter<sup>1)</sup> dem Quarz im

1) Siehe die Richtungen: links, vorn u. s. w. in der Fig. 3.

ersten Moment blos an der dem Quarz zugekehrten Seite. Befand er sich links von dieser Stelle und weiter vom Schirm entfernt, so reagirte er von der rechten Seite her, und befand er sich links, nahe am Schirm, so trat die Reaction von der dem Schirm abgekehrten Seite ein. Daraus war zu entnehmen, dass sich der Quarzstaub erst vom Quarz entfernte und dann erst seitlich in krummlinigen Bahnen gegen den Zinkschirm hin umbiegt. Diese Bahnen erinnern an den Verlauf der Kraftlinien, die von einem an der Stelle des Quarzes befindlichen electrischen Körper nach dem zur Erde abgeleiteten Zinkschirm gehen; sie werden nach den obigen Zahlen mit Geschwindigkeiten von 4—10 cm/sec durchlaufen.

Durch einen zwischen Quarz und Dampfstrahl passend eingeschobenen schmalen Glasstreifen konnten die Bahnen des Quarzstaubes abgeschnitten und der Dampfstrahl vor dem Staub geschützt werden. Dies Mittel wandten wir in allen späteren Versuchen an, um unabhängig vom Quarzstaub das Zerstäuben anderer Körper durch die Bestrahlung nachweisen zu können.

Die erste der bei unseren Versuchen mit den dünnen Schichten (3.) gefundenen zwei Wirkungen ist damit durch den Quarzstaub völlig erklärt.

Vielleicht steht die Wirkung des ultravioletten Lichtes auf einen so wenig absorbirenden Körper mit dem von Warburg und Tegetmeier<sup>1)</sup> fast erwiesenen Vorhandensein einer kleinen Menge von kieselsaurem Natron im Quarz in Zusammenhang. Diese glasartige Verbindung absorbirt wohl Ultraviolett, ihre Molecüle, die sich im Quarz wie in einer Lösung vertheilt befinden, müssten daher durch die Bestrahlung in Bewegung gesetzt werden und könnten sich so sehr wohl als Staub aus dem Quarz entfernen. Dass Spuren absorbirender Körper in einer grossen Menge indifferentem Lösungsmittel vertheilt, durch Bestrahlung in heftige Schwingungen versetzt werden können, beweisen die phosphorescirenden Körper, von denen in vielen Fällen nachgewiesen worden ist, dass sie solche äusserst verdünnte Gemenge sind.

Wir haben seither den von der Quarzplatte abgehenden

1) Warburg und Tegetmeier, Gött. Nachr. Mai 1888. p. 210.

Staub kurz „Quarzstaub“ genannt, ohne natürlich damit etwas über seine Zusammensetzung aussagen zu wollen.

Es fiel uns auf, dass die Quarze, je länger sie schon bestrahlt waren, desto weniger unsere späteren Versuche mit dem Dampfstrahl durch ihren Staub störten. Als wir die Quarzlinse, nachdem sie am Ende unserer Versuche stundenlang in kleiner Entfernung dem Funkenlicht ausgesetzt gewesen war, wieder an den Ballon brachten, konnten wir in der That nicht mehr annähernd so viel Staub bekommen, wie vorher. Diese Abnahme würde im Obigen auch erklärt sein.

Parallel und senkrecht zur Axe geschnittene Quarze gaben in gleicher Weise Staub ab. Auch Gyps zerstäubte stark.

7. Um das Zerstäuben der Metalle nachzuweisen, benutzten wir die Anordnung der Fig. 3. Vor dem Schirm *Z* mit dem Quarzfenster *Q* stand die Lichtquelle *L*, dahinter zunächst der vor dem Quarzstaub schützende Glasstreifen *G*, von dem in der Figur nur die schmale Kante sichtbar ist, dann der Dampfstrahl *D* und endlich die zu bestrahlende Metallplatte *P* an isolirendem Stiele befestigt und verbunden mit einem Goldblattelektroskop *E*. Gewöhnlich war dies mit einer grossen Leydener Flasche (oder einer Zamboni'schen Säule) in Verbindung, sodass die Ladung, wenn negativ, trotz ultravioletter Belichtung constant blieb.

Der Dampfstrahl übte gar keine ableitende Wirkung aus. Er erhielt durch ein nahestehendes Fenster von rechts helles Tageslicht, während das Auge (*a*) von links nach einem an dem Rande des Fensters aufgehängten schwarzen Tuch visirte. Die empfindlichste Stelle des Dampfstrahls, d. i. wo er sich über der Ausströmungsöffnung eben zu verbreitern beginnt, wurde in die Höhe der ultraviolett belichteten Stelle der Metallplatte gebracht.

Liessen wir nun das ultraviolette Funkenlicht auf eine gut geschmirgelte und sorgfältig abgestaubte kreisförmige Zinkplatte *P* von 8 cm Durchmesser fallen — sie sei negativ electrisirt —, so trat starke Staubreaction im Dampfstrahl ein, indem er sein durchsichtiges, duftiges Aussehen verlor und dicht und weiss wurde.

Die Wirkung des Zinkstaubes auf den Dampfstrahl ist bedeutend stärker als die des Quarzstaubes. Beim Bogenlicht

zeigte sich dieselbe Erscheinung. Hier besonders war es sehr schön zu beobachten, wie der Dampfstrahl von der Seite der Zinkplatte her zu reagiren anfang, bis sich die Wirkung nach kurzer Zeit über den ganzen Dampfstrahl verbreitete.

Eine zwischen Lichtquelle und Zinkplatte eingeschobene Glas- oder Glimmerplatte hob die Wirkung wieder vollkommen auf, gerade so, wie wenn die Zinkplatte selbst entfernt wurde. Ebenso verschwand die Wirkung im Moment, in dem die Zinkplatte zur Erde abgeleitet wurde. Mit positiver Ladung der Zinkplatte war auch nie Staubreaction zu erhalten. Je stärker die negative Ladung, desto stärker war die Staubreaction.

Trennten wir die negativ electricische Zinkplatte und das Electroskop von der Electricitätsquelle, so konnten wir, indem wir die Spannung durch die Belichtung continuirlich abnehmen liessen, verfolgen, bis zu welchem Potential noch Wirkung auftrat. Wir konnten noch bei  $-300$  Volts eine deutliche Staubwirkung sehen. Ueber  $\pm 4000$  Volts Spannung wandten wir nie an, meist sehr viel geringere.

Möglicherweise hätte die Staubreaction bei negativ electricischer Platte dadurch hervorgerufen sein können, dass die Wege des Quarzstaubes durch die Ladung der Platte nach dem Dampfstrahl gelenkt wurden. Wir befestigten deshalb auf der bestrahlten Fläche der Zinkplatte ein dünnes Glimmerblatt, welches dieselbe ganz bedeckte, und wiederholten den Versuch bei negativ electricischer Zinkplatte. Dann zeigte sich keine Staubreaction. Dieser Versuch beweist nicht nur, dass der Staub vom Zink herrührte, sondern auch, dass Glimmer bei Bestrahlung keinen wahrnehmbaren Staub abgibt. Glas zeigt ebenfalls keine Staubabgabe. Ebenso gab mit Fett oder Wasser bedecktes Zink keine Wirkung. Durch eine so dünne Wasserschicht musste das Ultraviolett (vgl. die Versuche von Bichat und Blondlot<sup>1)</sup>) bis zum Zink gelangt sein; aber die Wasserschicht hielt den Zinkstaub zurück.

8. Wie mit Zink, versuchten wir die Wirkung des ultravioletten Lichtes auf eine Reihe anderer negativ electricischer Metalle.

Zink, Quecksilber (Kupferplatte, vollkommen mit Queck-

1) Bichat und Blondlot, *Compt. rend.* 106, p. 1349. 1888.

silber bedeckt), Platin, Messing, Kupfer, Zinn, Blei, Eisen, Gold, Silber zerstäubten alle, und soweit hier eine Schätzung möglich ist, in dieser Reihenfolge, sodass die besser reagirenden zuerst genannt sind.

Alle Metalle waren blank geschmiegelt und gut abgestaubt. Beim Platin versuchten wir, ob längeres heftiges Glühen im Gebläse die Wirkung verminderte; es war aber nicht der Fall. An keinem dieser Metalle konnten wir, wenn sie positiv geladen waren, eine Zerstäubung bemerken. Nur bei Anwendung des Zinkbogenlichtes gaben Gold und Silber positiv electrisch (+ 1000 Volts) der der Platte zugekehrten Seite des Dampfstrahles einen weissen Saum, welcher aber ziemlich unsicher auftrat.

9. Bei sehr empfindlichem Dampfstrahl konnten wir auch die Zerstäubung an unelectrischen Metallen nachweisen. Am stärksten zeigte dieselbe bei Funkenlicht eine dünne Kupferplatte von 5 cm Durchmesser. Auch hier wurde die Controle mit dem aufgesetzten Glimmerblatt ausgeführt, welche die Wirkung verhinderte, ebenso wie das Abschneiden des ultravioletten Lichtes mit Glas. Es war sehr nöthig, dem Kupfer eine völlig blanke Oberfläche zu geben; wurde unsere Platte nur durch eine Flamme gezogen, sodass eine kaum merkliche Oxydierung entstand, so zerstäubte sie erst dann wieder, nachdem sie frisch geschmiegelt (und gereinigt) war.

Hier wurden noch einige bemerkenswerthe Beobachtungen gemacht. Wurde die Scheibe von links nach rechts<sup>1)</sup> an dem Dampfstrahl vorbei langsam durch den ultravioletten Lichtkegel durchgeschoben, so zeigte sich die stärkste Wirkung schon, wenn auch nur ein kleiner Theil des rechten Randes der Scheibe beleuchtet war. In dieser Stellung stand der Dampfstrahl ungefähr vor der Mitte der Kupferscheibe. War die Platte so weit geschoben, dass das Licht nur noch auf den folgenden (linken) Rand der Scheibe fiel, so war keine Wirkung mehr zu bemerken. Dies Verhalten deutet darauf hin, dass der Staub vom belichteten Theile aufsteigend sich zum unbelichteten hinbewegte<sup>2)</sup>, wobei er also in der ersten Stellung

1) Siehe die Richtungen: links, vorn u. s. f. in der Fig. 3.

2) Vgl. unser zweites Resultat mit den dünnen Schichten (3.).

durch den Dampfstrahl gehen musste, in der letzten nicht. Mit grossen (unelectrischen) Kupferplatten konnten wir keine Wirkung sehen, vermuthlich deshalb, weil der Staub sich alsbald über einen zu grossen Raum verbreitete. — Diese Erscheinungen deuten darauf hin, dass der Staub die Platte electricisch verlässt und dann, indem er von derselben angezogen wird, sich zum unbelichteten Theile derselben hinbewegt.

Auch Eisen und Gold schienen im Funkenlichte unelectrisch ziemlich zu zerstäuben, während Zink, Zinn und Blei keine Wirkung zeigten.

Im Zinkbogenlichte dagegen sahen wir bei unelectrischem Silber und Gold sehr starke Wirkung, und wieder war dieselbe Eigenthümlichkeit, wie oben bei Kupfer, zu beobachten. Zink gab auch hier keine Wirkung.

10. Es erschien uns anfangs sehr zweifelhaft, ob das Ultraviolett auch eine Flüssigkeitsoberfläche zu zerstäuben im Stande sei. Da jedoch auch bei einigen stark absorbirenden Flüssigkeiten die electricische Wirkung des ultravioletten Lichtes nachgewiesen worden ist (Stoletow<sup>1)</sup> und Wiedemann und Ebert<sup>2)</sup>), so versuchten wir sie auch auf Zerstäubung, indem wir, wie es Stoletow gethan, Filtrirpapierscheiben auf eine Metallscheibe legten, sodass sie die letztere vollkommen überdecken, und sie dann mit den betreffenden Flüssigkeiten so stark tränkten, dass diese abtropften. Wir konnten so den Flüssigkeitsoberflächen leicht eine electricische Ladung ertheilen. Die Isolation war immer vollkommen, wenn nicht Feuchtigkeit an den isolirenden Halter der Metallplatte kam.

Dass das Filtrirpapier selbst keinen Staub abgab, überzeugten wir uns vorher.

Concentrirte wässrige Fuchsinlösung gab negativ electricisch (—2500 Volts) vortreffliche Staubwirkung. Unelectrisch und positiv electricisch gab Fuchsin keinen Staub ab.

Concentrirte wässrige Methylviolettlösung zeigte auch negativ electricisch ganz vortreffliche Staubwirkung im Ultraviolett.

Wasser gab keine Wirkung, auch mit Zinkbogenlicht nicht, gleichgültig ob electricisch oder unelectrisch.<sup>3)</sup> Ebenso gaben

1) Stoletow, *Compt. rend.* 106, p. 1593. 188.

2) E. Wiedemann u. Ebert, *Wied. Ann.* 35, p. 211. 1888.

3) Einigemal brachten wir an den vor Quarzstaub schützenden Glas-

Nigrosin in concentrirter etwas alkoholischer und in ganz verdünnter Lösung, sowie Eosin in concentrirter Lösung keine wahrnehmbare Zerstäubung.

Bei solchen Versuchen überzeugten wir uns immer von der Empfindlichkeit des Dampfstrahls dadurch, dass wir eine Kupfer- oder Zinkscheibe, die an einem seitlich an ihnen angebrachten Stiel gehalten wurden, für einen Moment auf die bestrahlte Flüssigkeitsscheibe auflegten, und nahmen nur dann ein negatives Resultat an, wenn bei dieser Controle starke Staubwirkung auftrat. War das nicht der Fall, so mussten wir die Versuche unterbrechen und den Raum einige Zeit lüften, worauf wieder volle Empfindlichkeit eintrat.

Frische Luft ist die Hauptbedingung für eine brauchbare Empfindlichkeit des Dampfstrahls. Auch die Temperatur ist von einigem Einfluss, wir fanden 18—25° C. als passend. Sehr störend wirkte beim Zinkbogenlicht der Zinkoxydrauch, der auch eine schmerzhaftige Augenentzündung hervorruft.

11. Mit denselben Lösungen auf Filtrirpapierscheiben, mit denen die Zerstäubungsversuche gemacht waren, stellten wir dann auch den Hallwachs'schen Versuch an. Entfernung der Scheibe von den Funken 30 cm. Wir geben die Zeiten (Mittel), in denen Platte und Electroskop von -1000 auf -200 Volts entladen wurden.

	Funkenlicht	Zinkbogenlicht
Fuchsin . . . . .	94	16,4
Methylviolett . . . .	79	—
Wasser . . . . .	$\infty$	$\infty$
Nigrosin . . . . .	$\infty$	—
Eosin . . . . .	$\infty$	—
Zink . . . . .	11	2,3

Es zerstäubten also nur die Flüssigkeiten im Ultraviolett, die auch den Hallwachs'schen Effect gaben. Bemerkenswerth ist es, dass nur an der Oberfläche eben dieser beiden streifen ein Stanniolblättchen, welches entgegengesetzt der bestrahlten Platte electrirt wurde, in der Absicht an, den von der belichteten Platte abgehenden Staub nach dem Dampfstrahl zu concentriren. Hier erhielten wir mit Wasser eine sehr schwache, aber ganz regelmässige Staubwirkung, und zwar bei negativer wie positiver Electrirsung. — Eine der Staubreaction ähnliche, aber sehr viel schwächere Wirkung trat bei feuchten, negativ electrischen Metallen, wenn sie bestrahlt waren, dann auf, wenn sie entladen wurden.



Flüssigkeiten Metallglanz (Oberflächenfarbe) zu sehen war. Jedoch wurde z. B. Nigrosin im Hertz'schen Versuch von Wiedemann und Ebert<sup>1)</sup> bei allerdings viel höheren Spannungen auch sehr wirksam gefunden.

12. Wir haben also nachgewiesen, dass Körper durch ultraviolette Bestrahlung zerstäubt werden. Metalle gut, Isolatoren schlecht oder unmerkbar; bei Metallen begünstigt negative Electrisirung die Erscheinung. Auch Flüssigkeiten geben Staub ab, wenn negativ electrisch.

Die Annahme, dass Theilchen des umgebenden Gases — d. h. eines Körpers, dem man noch nie eine electrische Ladung beibringen konnte — durch Licht veranlasst würden, mit negativer Ladung den Körper zu verlassen, ist dadurch überflüssig geworden, und man braucht nur anzunehmen, dass der von uns beobachtete Staub mit negativer Ladung den Körper verlässt, um durch die Zerstäubung im ultravioletten Licht auch dessen electrische Wirkungen verstehen zu können.<sup>2)</sup>

Auch in allen übrigen uns bekannten Fällen, wo ein Körper zerstäubt wird, geht der Staub mit negativer Electricität von ihm weg. So zeigte Nahrwold<sup>3)</sup>, dass der Staub eines durch Glühen zerstäubenden, reinen, zur Erde abgeleiteten Platindrahtes negativ electrisch ist. Wasserstaub, mechanisch durch Bewegung, z. B. in Wasserfällen, entstanden, wurde immer negativ electrisch gefunden.<sup>4)</sup> Andere Wege, Körper ohne chemische Processe oder directe electrische Einwirkung fein zu zerstäuben, sind unseres Wissens nicht von einem derartigen Gesichtspunkt aus untersucht.

Es sei uns schliesslich gestattet, Hrn. Prof. Quincke für seine lebenswürdige Unterstützung, und Hrn. Carl Fuchs, der uns in seiner Eisenbahnwagenfabrik in aufopfernder Weise electrisches Licht zur Verfügung stellte, unseren herzlichsten Dank auszusprechen.

Heidelberg, Phys. Inst., März 1889.

1) Wiedemann u. Ebert, Wied. Ann. 35. p. 212. 1888.

2) Angenommen, dass die Sonne eine ultraviolette Lichtquelle und negativ electrisch sei, so erscheint die Schweifbildung des Kometen im Zusammenhang mit dem Zerstäuben durch ultraviolettes Licht. Dass vom Kern ausgehender electrischer Staub sich in Form der Kometenschweife fortbewegen wird, hat schon Bessel berechnet.

3) Nahrwold, Wied. Ann. 35. p. 107. 1888.

4) Riess, Reibungselectricität 2. p. 525. 1853.



## VI. *Thermoströme zwischen Zinkamalgam und Zinkvitriol; von K. A. Brander.*

Bekanntlich beeinflusst Wärme die electromotorische Kraft. Wenn man die eine von zweien in eine Flüssigkeit getauchten Platten erwärmt, so entsteht dadurch, sobald die Platten miteinander verbunden werden, ein Strom, dessen Stärke theils von der Beschaffenheit der Platten und der Flüssigkeit, theils von dem Temperaturunterschiede der Platten abhängig ist. Diese Erscheinung ist oft untersucht worden; unter anderen haben Lindig<sup>1)</sup>, Gore<sup>2)</sup>, Bouty<sup>3)</sup> hierüber sehr umfassende Untersuchungen angestellt. Zuletzt hat Ebeling<sup>4)</sup> mit noch grösserer Genauigkeit speciell die Abhängigkeit der Thermokraft von dem Concentrationsgrade untersucht. Die meisten, wie auch Ebeling, haben ausserdem die Grösse der thermoelectrischen Kraft, die hervorgerufen wird durch die Temperaturdifferenz von 1° C. bei den Electroden, bestimmt, niemand hat aber genau bewiesen, dass die thermoelectrische Kraft unter gewissen Umständen und innerhalb gewisser Grenzen proportional der Temperaturdifferenz wächst.

Um auf das Genaueste den Gang der Erscheinung verfolgen und zugleich an einem beliebigen Zeitpunkte die Grösse der electromotorischen Kraft messen zu können, wandte ich folgende Methode an: Zinkvitriollösung wurde in zwei durch einen Heber verbundene Glasgefässe gegossen, deren jedes ein Thermometer und eine amalgamirte Zinkelectrode enthielt. Das eine stand auf einem hölzernen Schemel in einem allmählich erwärmten Wasserbade. Das Wasser im Bade wurde während des Versuchs fleissig umgerührt und dadurch eine gleichmässige Temperaturerhöhung in der ganzen Flüssigkeitsmasse zuwege gebracht. Das zweite Gefäss

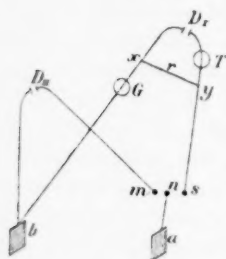
1) Lindig, Pogg. Ann. **123**, p. 1. 1864.

2) Gore, Phil. Mag. (4) **13**, p. 1. 1857; **43**, p. 54. 1872. Proc. Roy. Soc. **27**, p. 513. 1878; **29**, p. 472. 1879; **31**, p. 244. 1880.

3) Bouty, Compt. rend. **90**, p. 917. 1880. Journ. de phys. **9**, p. 306. 1880.

4) Ebeling, Wied. Ann. **3**, p. 530. 1887.

befand sich in einem anderen Wasserbade von derselben Temperatur, wie die Zimmertemperatur, und um die Wirkung der von dem anderen Bade ausgestrahlten Wärme auf das kalte Bad zu verhindern, wurde letzteres mit einer weiten Pappscheibe umgeben und ein Brett zwischen beide Bäder gestellt. An den Thermometern konnte  $\frac{1}{100}^{\circ}$  C. mit Sicherheit abgelesen werden; die Electroden waren spiralförmig gekrümmt und die Enden des Hebers mit einer Blase geschlossen, um einen Strom von dem einen Gefässe zum anderen zu verhindern. Die Messung der electromotorischen Kraft geschah in folgender Weise: Bereits Tags vorher wurden alle Apparate in Ordnung gestellt, damit die Electroden und die Flüssigkeit vollständig gleiche Temperatur in allen Gefässen hätten. Der Versuch selbst begann mit langsamer Erwärmung des einen Wasserbades und fleissigem Umrühren des Wassers in demselben. Während diese Erwärmung vor sich ging, wurden



die Punkte  $x$  und  $y$  (s. Fig.) recht oft miteinander unmittelbar vereinigt, also ohne  $r$ , wodurch der Strom nur der Leitung  $a-n-s-y-G-b-a$  folgte, aber nur so lange jedesmal, dass man eben Zeit hatte, den ersten Ausschlag am Galvanometer abzulesen, worauf diese Verbindung von neuem unterbrochen und die Temperatur an beiden Thermometern unverzüglich abgelesen wurde.

Dieses Verfahren ward so oft erneuert, dass durchschnittlich zwei bis drei Beobachtungen in einer Minute geschahen. Da der Strom von den Zn-Amalgam-Electroden demgemäss nur einige Augenblicke geschlossen gehalten wurde, und auch der Galvanometer mit so grossem Widerstande versehen war (24690 S.), dass die Stromintensität sehr klein wurde, so konnte man beinahe sicher sein, dass keine Polarisation in den Platten entstand. Der grosse Widerstand im Galvanometer diente ausserdem dazu, die Galvanometerausschläge unabhängig von derjenigen Widerstandsverminderung in der Strombahn zu machen, welche durch das von der Wärme verursachte Anwachsen der Leitungsfähigkeit

bei der Zinksulfatlösung entstand. Vier- bis fünfmal während des Versuchs wurde ausserdem die electromotorische Kraft nach der Poggendorff'schen Compensationsmethode derart gemessen, dass die Punkte  $n$  und  $s$  mittelst einer mit metallenen Contacten versehenen Wippe verbunden und in  $x - y$  so viel Widerstand eingefügt wurde, dass das Element  $D_I$  nahezu  $e_{b,a}$  compensirte. Um nun das Galvanometer dazu zu bringen, vollständige Stromlosigkeit zu zeigen, ward der Widerstand  $x D_I y$  mittelst eines Rheostaten vergrössert und hierauf der Ausschlag auf der Tangentenbussole  $T$  abgelesen. Bezeichnet man die solchergestalt gefundene Intensität mit  $i$  und den Widerstand in  $x - y$  mit  $r$ , so ist:

$$e_{b/a} = i \cdot r.$$

Der Rheostat bestand aus einem gewöhnlichen Rheostatkasten, der Widerstand  $r$  aber aus übersponnenem Neusilberdraht, welcher auf Ebonitstücken gewickelt war. Mit Hülfe solcher speciell zu diesem Zweck hergestellten Widerstände und durch Anwendung von Quecksilbercontacten konnte der Widerstand in  $x - y$  genauer als mit einem gewöhnlichen Rheostatkasten gemessen werden. In der folgenden Tabelle bezeichnet  $t_w - t_k$  die Temperaturdifferenz zwischen der warmen und kalten Electrode; in diesen Zahlen sind bereits die Correcturen für die Thermometer und auch diejenige enthalten, welche wegen des Herausragens der Quecksilbersäule des recht langen Thermometers aus der erwärmten Flüssigkeit erforderlich war. Die Zahlen  $u_g$  in der folgenden Columnne zeigen die beobachteten Galvanometerausschläge an, welche alle mit keinem Zeichen versehen sind, weil der Strom während des ganzen Versuchs derselben Richtung folgte, nämlich von der kalten Electrode durch die Flüssigkeit zu der warmen.  $u'_g$  bezeichnet die berechneten Galvanometerausschläge. Letztere wurden erhalten, indem man annahm, der Strom nehme zu bis  $t_w - t_k = 20,45$  nach der Formel  $u_g = a(t_w - t_k)$ , und nachher aus den beobachteten Galvanometerausschlägen den Werth von  $a$  berechnete. Die folgende Columnne enthält den Unterschied zwischen den beobachteten und den berechneten Galvanometerausschlägen.  $E_K$  bezeichnet die mittelst der Compensationsmethode erhaltene electromotorische Kraft in Volts. Bei

diesem Versuch war das specifische Gewicht der Zinkvitriollösung 1,060 ( $t = 18,6^\circ \text{C.}$ ), die Electroden hatten eine Temperatur von  $18,5^\circ \text{C.}$ , wobei kein Ausschlag am Galvanometer auftrat, obgleich dasselbe so empfindlich war, dass 1 Scaletheil =  $0,0_3 243 54$  Volts. Die Empfindlichkeitsbestimmung geschah mittelst eines Daniell'schen Elements ( $\text{ZnSO}_4$  und  $\text{CuSO}_4$ ), dessen electromotorische Kraft ich nicht Gelegenheit hatte, besonders zu bestimmen, für welche ich indess den von Hrn. H. F. Weber<sup>1)</sup> gefundenen Werth:

$$E_D = 10,954 \cdot 10^3 \frac{\text{cm}^{\frac{5}{2}} \text{g}^{\frac{1}{2}}}{\text{sec}^2}$$

annahm. Freilich waren die Flüssigkeiten von demselben Concentrationsgrade, wie Hr. Weber angab, aber die Metalle waren alt und angegriffen, wenn auch gereinigt, welcher Umstand möglicherweise etwas auf  $E_D$  hat einwirken können. (Siehe die folgende Tabelle I.)

Die Werthe für  $u_g - u'_g$  sind so klein und abwechselnd positiv und negativ, dass sie recht gut als durch wirkliche Beobachtungsfehler entstanden sein können. Es lässt sich aus diesen Resultaten der Schluss ziehen, dass die electromotorische Kraft proportional den Temperaturdifferenzen der Electroden wuchs, wenigstens bis  $t_w - t_k = 20,45$ . Später dagegen, bei grösseren Temperaturdifferenzen, scheint die electromotorische Kraft, d. h. die Galvanometerausschläge, schneller als die Temperaturdifferenzen angewachsen zu sein. Eine schnellere Zunahme der Galvanometerausschläge könnte zwar auch dadurch erfolgen, dass der Widerstand des  $\text{ZnSO}_4$  sich vermindert hatte, aber im vorliegenden Falle wirkte dies doch höchst unbedeutend, weil der Widerstand im Galvanometer, wie bereits gesagt, 24690 S.-E. und im Voltameter nur 143 Ohm war.

1) H. F. Weber, Vierteljahrsschr. d. Zürich. naturf. Ges. 1877.

$t_w - t_k$

1,14
1,40
1,65
1,92
2,33
2,51
2,82
3,12
3,23
3,61
4,02
4,51
4,82
5,15
5,52
6,03
6,56
7,13
7,45
7,96
8,32
8,61
8,94
9,22
9,41
10,08
10,71
10,99
11,51
11,62
12,03
12,43
12,90
13,44
13,61
13,59
14,32
14,85
15,2
15,76
16,03
16,33
16,65
16,92
17,31
17,59
17,89
18,08
18,27

Tabelle I.

Die thermoelectrische Kraft zwischen Zn-Amalgam und  $\text{ZnSO}_4$ .

$t_w - t_k$	$u_g$	$u'_g$	$u'_g - u_g$	$E_K$	$t_w - t_k$	$u_g$	$u'_g$	$u'_g - u_g$	$E_K$
1,14	3,9	3,709	-0,191		18,79	60,9	61,131	+0,231	
1,40	4,7	4,555	-0,145		19,09	62,2	62,107	-0,093	
1,65	5,3	5,368	+0,068		19,36	—	—	—	0,014 392 6
1,92	6,3	6,246	-0,054		19,92	64,8	64,808	+0,008	
2,33	7,4	7,580	+0,180		20,45	66,2	66,532	+0,332	
2,51	8,0	8,166	+0,166		20,61	67,2			
2,82	9,3	9,174	-0,126		20,96	68,0			
3,12	10,1	10,151	+0,051		21,18	69,1			
3,23	10,6	10,509	-0,091		21,68	70,5			
3,61	11,6	11,745	+0,145		22,06	71,4			
4,02	13,2	13,078	-0,122		22,28	72,5			
4,51	14,7	14,673	-0,027		22,62	73,2			
4,82	15,5	15,681	+0,181		23,10	75,2			
5,15	16,8	16,755	-0,045		23,55	76,6			
5,52	17,7	17,959	+0,259		23,92	77,5			
6,03	19,8	19,618	-0,182		24,26	78,7			
6,56	21,1	21,342	+0,242		24,56	79,9			
7,13	23,1	23,197	+0,097		25,01	81,2			
7,45	24,4	24,238	-0,162		25,48	82,8			
7,96	25,6	25,897	+0,297		25,81	83,9			
8,32	27,3	27,068	-0,232		26,62	—	—	—	0,019 792 0
8,61	27,8	28,012	+0,212		26,91	87,6			
8,94	29,3	29,086	-0,214		27,32	88,7			
9,22	30,2	29,996	-0,204		27,85	90,5			
9,41	30,5	30,614	+0,114		28,16	91,6			
10,08	32,9	32,794	-0,106		28,35	92,3			
10,71	34,8	34,844	+0,044		28,90	93,8			
10,99	35,6	35,755	+0,155		29,12	94,9			
11,51	37,6	37,447	-0,153		29,49	95,8			
11,62	37,8	37,804	+0,004		29,81	97,2			
12,03	39,3	39,138	+0,162		30,16	98,5			
12,43	40,4	40,441	+0,041		30,56	99,8			
12,90	41,8	41,969	+0,169		30,97	101,3			
13,44	43,9	43,726	-0,174		31,33	102,7			
13,61	44,7	44,279	-0,421		31,49	103,2			
13,59	45,1	45,385	+0,285		32,30	—	—	—	0,024 283 1
14,32	46,7	46,589	-0,111		32,62	107,5			
14,85	48,1	48,313	+0,213		32,90	108,5			
15,72	49,9	49,842	-0,058		33,16	109,3			
15,76	51,2	51,273	+0,073		33,42	110,2			
16,08	52,0	52,152	-0,048		33,88	111,8			
16,33	53,2	53,128	-0,072		34,39	—	—	—	0,025 947 3
16,65	54,1	54,169	+0,069		34,65	114,2			
16,92	55,0	55,047	+0,047		34,92	115,1			
17,31	56,2	56,316	+0,116		35,18	115,7			
17,59	57,1	57,227	+0,127		35,41	117,1			
17,89	58,0	58,203	+0,203		35,86	118,7			
18,08	58,8	58,829	+0,021		36,07	119,6			
18,27	59,1	59,440	+0,340						

Obschon es nicht meine Absicht war, speciell zu untersuchen, inwiefern die thermoelectrische Kraft von dem Concentrationsgrade der Flüssigkeit abhängig wäre, so wurde doch ein ähnlicher Versuch wie der vorhergehende mit einer Zinkvitriollösung vom specifischen Gewicht 1,025 ( $t = 17,9^{\circ}\text{C.}$ ) gemacht. Die Ergebnisse von vier Messungen sowohl bei diesem als beim vorhergehenden Versuch sind in folgender Tabelle angegeben.

Tabelle II.

Die thermoelectrische Kraft für zwei  $\text{ZnSO}_4$ -Lösungen von verschiedenem Concentrationsgrade.

$t_w - t_k$	ZnSO <sub>4</sub> . Spec. Gew. 1,060		$t_w - t_k$	ZnSO <sub>4</sub> . Spec. Gew. 1,205	
	$E_K$	$E_K$ pro $1^{\circ}\text{C.}$		$E_K$	$E_K$ pro $1^{\circ}\text{C.}$
19,36	0,014 392 6	0,000 743 4	18,53	0,014 319 9	0,000 772 8
26,62	0,019 792 0	0,000 743 5	23,26	0,017 975 3	0,000 772 8
32,30	0,024 283 1	0,000 751 8	29,12	0,022 763 1	0,000 781 7
34,39	0,025 947 3	0,000 752 5	35,22	0,027 584 3	0,000 783 4

Nach diesen Versuchen zu urtheilen, würde also die thermoelectrische Kraft mit der Concentration wachsen. Vergleichshalber mögen hier noch angeführt werden die von verschiedenen Forschern gefundenen Werthe der electromotorischen Kraft, welche einer Temperaturdifferenz von  $1^{\circ}\text{C.}$  bei Electroden von Zn-Amalgam in  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung entspricht.

Tabelle III.

	$E_K$ pro $1^{\circ}\text{C.}$	Spec. Gew.	Temp.
Lindig ...	0,000 62	?	$60^{\circ}$
Hoorweg ..	0,004 2	?	10
Bouty ....	0,000 718 7	1,17	} $0 - 60^{\circ}$
	0,000 677 7	1,32	
	0,000 691 9	1,40	
Ebeling ..	0,000 780 3	1,0591	$20^{\circ}$
	0,000 788 0	1,1091	"
	0,000 796 7	1,2009	"
	0,000 799 6	1,2385	"

VII. Ueber die Artunterschiede  
der positiven und negativen Electricität;  
von Friedrich Wächter.

(Hierzu Taf. V Fig. 4—8.)

§ 1. Unter dem Ausdrucke „Artunterschiede der positiven und negativen Electricität“ fasse ich, wie ich dies bereits in meinen früheren Arbeiten<sup>1)</sup> gethan habe, alle Erscheinungen zusammen, welche eine Verschiedenheit der Entladungsvorgänge an den beiden Electroden documentiren.

Als electriche Artunterschiede erachte ich sonach die verschiedene Form, Farbe und Schichtung von Glimmlicht und Büschellicht, die electriche Ventile, den Lullin'schen Versuch, die ungleiche Erwärmung der Electroden im electriche Lichtbogen und bei der Funkenentladung, den verschiedenartigen Einfluss des Magnets auf Glimmlicht und Büschellicht, die electriche Figuren, wie Lichtenberg'sche Figuren, Priestle'sche Ringfiguren etc. und andere ähnliche Erscheinungen.

Im Vorliegenden soll zunächst jene Erscheinung näher erörtert werden, welche E. Mach<sup>2)</sup> als „Asymmetrie der Niveauflächen“ bezeichnet hat, und mit welchem Namen man die verschiedene Schlagweite zwischen ungleich geformten Electroden bei positiver und negativer Ladung, die Verschiedenheit in der Aufeinanderfolge der Partialentladungen an den beiderlei Electroden und die verschieden grossen Electrometeranzeigen, bei gleichen Ladungen, resp. gleichen Ausschlägen des Luftthermometers füglich zusammenfassen kann.

Hinsichtlich der bisherigen Literatur über diesen Gegenstand wird auf die Arbeiten von Franklin<sup>3)</sup>, Gehler<sup>4)</sup>,

1) F. Wächter, Wied. Ann. 12. p. 590. 1881; 14. p. 591. 1881; 17. p. 903. 1882.

2) E. Mach, Wien. Ber. 80. p. 61. 1879.

3) Franklin, New exper. a. observ., übersetzt von J. C. Wilke, Leipzig 1758.

4) Gehler's phys. Wörterb., Electricirmaschine, Wirkungen derselben.

Faraday<sup>1)</sup>, Matteucci<sup>2)</sup>, Osann<sup>3)</sup>, Du Moncel<sup>4)</sup>, A. de la Rive<sup>5)</sup>, G. Wiedemann und Rühlmann<sup>6)</sup>, Herwig<sup>7)</sup>, Hittorf<sup>8)</sup>, Hugo Müller und Warren de la Rue<sup>9)</sup>, W. C. Röntgen<sup>10)</sup>, E. Mach und Doubrava<sup>11)</sup> und S. Palmieri<sup>12)</sup> verwiesen, indem es zu weit führen würde, die Resultate dieser Arbeiten hier zu recapituliren.

Es mag genügen, zu bemerken, dass die Beobachtungen der vorgenannten siebzehn Forscher in Uebereinstimmung zu nachstehenden zwei Sätzen führen:

1. Bei Ansammlung gleicher Quantitäten positiver oder negativer Electricität auf gleichartigen Leitern zeigen die positiv geladenen Leiter eine höhere electrische Spannung an, als die negativ geladenen.

2. Bei Anzeige gleich hoher electro-positiver oder negativer Spannungen erfolgen die Partialentladungen an dem negativ geladenen Leiter rascher als an dem positiv geladenen Leiter.

§ 2. Mein Streben ging nun zunächst dahin, den Spannungsunterschied gleich stark, d. h. mit gleichen Electricitätsmengen geladener Flächen, in einem direct numerisch ausdrückbaren Verhältnisse zu bestimmen.

Zu diesem Behufe verwendete ich als Electrometer das sogenannte Thomson'sche Electrometer (electrostatistische Wage). Die Potentialdifferenz  $V$  zwischen der mit der Electricitätsquelle verbundenen und der zweiten, zur Erde abgeleiteten Platte des Electrometers ergibt sich hierbei in

1) Faraday, Exper. researches Pogg. Ann. **47**. p. 558. 1839.

2) Matteucci, Compt. rend. **25**. p. 935. 1847.

3) Osann, Verhandl. d. Würzb. Ges. **4**. p. 232. 1854.

4) Du Moncel, Jnst. 1859. p. 303.

5) A. de la Rive, Compt. rend. **56**. p. 669. 1863.

6) G. Wiedemann u. Rühlmann, Pogg. Ann. **145**. p. p. 235 u. 364. 1872.

7) Herwig, Pogg. Ann. **151**. p. 374. 1873; **159**. p. 568. 1876. Wied. Ann. **1**. p. 73. p. 539. 1877.

8) Hittorf, Pogg. Ann. Jubelbd. p. 444. 1874.

9) H. Müller u. Warren de la Rue, Compt. rend. **86**. p. 1072. 1878.

10) W. C. Röntgen, Gött. Nachr. 1878. p. 390.

11) E. Mach u. Doubrava, Wien. Ber. **80**. p. 61. 1879.

12) Palmieri, Rendic. Nap. **20**. p. 232. 1881.



absoluten electrostatischen Einheiten, bekanntlich aus der Formel:

$$V = d \sqrt{\frac{8 \pi m g}{S}},$$

worin  $d$  die Entfernung der beiden parallelen Platten,  $S$  die Fläche der beweglichen Platte,  $m$  das erforderliche Auflagegewicht, und  $g$  die Acceleration der Schwere bedeutet, wobei sämtliche Grössen in Einheiten von Grammen, Centimetern und Secunden ausgedrückt werden. Um  $V$  direct in Volts angeben zu können, ist noch eine Multiplication mit 1/0,00325, dem Werth eines Volt<sup>1)</sup> in electrostatischen Einheiten durchzuführen. Für das von mir benutzte Instrument, dessen bewegliche Platte einen Durchmesser von 7,39 cm hatte, stellt sich demnach die ausgerechnete Formel wie folgt dar:

$$V = d \sqrt{574,8 \cdot m} \cdot \frac{1}{1,00325},$$

wo  $d$  und  $m$  durch den Versuch zu bestimmen sind.

Ich führte die Messungen gewöhnlich in der Weise aus, dass bei einer Versuchsreihe das Auflagegewicht  $m$  constant belassen und nur die Plattendifferenz  $d$  so lange vermindert wurde, bis eben Anziehung der beweglichen Platte erfolgte.

Als Electricitätsquelle verwendete ich zuerst eine gewöhnliche Winter'sche Reibungselektisirmaschine, welche möglichst gleichförmig derart in Rotation versetzt wurde, dass zwei Umdrehungen der Glasscheibe pro Secunde erfolgten.

Der jeweilig zu messende Conductor war mit der unteren isolirten Platte des Electrometers, der andere Conductor mit der Erde verbunden. Ebenso war der Wagebalken und der Schutzring des Electrometers mit der Erde in leitender Verbindung.

Als Mittelwerth aus mehreren Versuchen ergaben sich nachstehende electromotorische Kräfte:

Positiver Conductor	=	23900 Volts
Negativer        "	=	14500    "

1) Diese Zahl ist aus dem von Fr. Exner, Wien. Ber. 86. p. 106. 1882 für das Daniell'sche Element ermittelten Werthe abgeleitet.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXXVII.

Unter der a priori als richtig anzunehmenden Voraussetzung, dass an der Electrisirmaschine in gleichen Zeiten gleiche Quantitäten gleich hoch gespannter Electricitäten erzeugt werden, ergibt sich somit, dass die Ungleichheit der Electrometeranzeigen bei positiver und negativer Electricität eine sehr beträchtliche ist. Im vorliegenden Falle ergibt sich eine Differenz von 9400 Volts!

Da jedoch immerhin die Vermuthung gehegt werden könnte, dass nur die unsymmetrische Anordnung der Reibungselektisirmaschine die beobachtete Differenz der Electrometeranzeigen verursacht, indem, wie leicht möglich, die vielfachen Ecken und Kanten des Reibzeuges grosse Electricitätsverluste an negativer Electricität herbeiführen können, während die runden Formen des positiven Conductors weniger Anlass zu Verlusten geben, so verfolgte ich die Versuche in dieser Richtung nicht weiter.

Es wurde dagegen eine Influenzmaschine von absolut symmetrischem Bau als Electricitätsquelle verwendet<sup>1)</sup>, bei welcher ungleich grosse Electricitätsverluste an den beiden Polen infolge von Unsymmetrie der Maschine nicht angenommen werden können. Die Influenzmaschine wurde behufs Erzielung einer gleichförmigen Umdrehungsgeschwindigkeit durch einen Electromotor in Rotation versetzt, und waren weder Leydener Flaschen, noch sonstige Condensatoren mit eingeschaltet.

Von den oft wiederholten Versuchen, die ich diesbezüglich ausführte, sollen nachstehend nur drei Reihen mitgetheilt werden, um entnehmen zu können, innerhalb welcher Genauigkeitsgrenzen, resp. Schwankungen, sich die Versuche dieser Art bewegen. Die Schaltung war dieselbe, wie bereits angegeben. Die Rotationsgeschwindigkeit der Scheiben war bei den an verschiedenen Tagen vorgenommenen drei Versuchsreihen nicht genau die gleiche, dagegen wurde dieselbe jedoch bei jeder einzelnen Versuchsreihe möglichst constant erhalten.

1) Dieselbe ist eine Construction meines Amtsvorgängers Dr. Pekarek und lässt an vollster Symmetrie nichts zu wünschen übrig.

I. Reihe. $m = 0,05 \text{ g}$		II. Reihe. $m = 0,20 \text{ g}$		III. Reihe. $m = 0,05 \text{ g}$	
- El. $d$ in cm	+ El. $d$ in cm	- El. $d$ in cm	+ El. $d$ in cm	- El. $d$ in cm	+ El. $d$ in cm
1,19	1,63	0,64	0,98	1,33	1,87
1,20	1,44	0,61	0,96	1,38	1,82
1,12	1,43	0,63	0,99	1,41	1,95
1,09	1,64	0,61	0,95	1,34	1,88
1,08	1,56	0,60	0,97	1,34	1,86
1,14	1,67	0,62	0,96	1,37	1,87
1,07	1,61	0,63	0,97	1,36	1,82
1,17	1,69	0,62	0,98	1,35	1,89

Es berechnen sich hiernach aus den Mittelwerthen die electromotorischen Kräfte an den beiden Polen, wie folgt:

Reihe I	(-) Pol = 2093 Volts	(+) Pol = 2927 Volts
" II	(-) " = 2292 "	(+) " = 3068 "
" III	(-) " = 2513 "	(+) " = 3546 "

Es zeigt sich sonach auch an der Influenzmaschine, nach Angabe des Electrometers, ein bedeutender Unterschied der electromotorischen Kräfte an den beiden Polen, und zwar ist die beobachtete Differenz in dem vorliegenden Falle 800 bis 1000 Volts, somit bedeutend grösser, als die infolge verschiedener Nebenumstände und Störungen sich ergebenden Beobachtungsfehler.

Bei den mannichfach variirten Versuchen, die ich diesbezüglich ausführte, wurden die Scheiben der Influenzmaschine sowohl im Sinne eines Uhrzeigers, als auch in entgegengesetztem Sinne rotiren gelassen, ebenso bald die rechte, bald die linke Seite der Maschine positiv oder negativ influenzirt, desgleichen mit und ohne Leydener Flaschen gemessen, die Leydener Flaschen an den Polen vertauscht und dergleichen. — Alle diese Variationen blieben jedoch ohne Einfluss auf das Resultat des Versuchs, und ergab sich ausnahmslos stets an dem positiven Pole eine merklich höhere Spannung, als an dem negativen Pole.

§ 3. Ich komme nun zu dem eigentlichen Gegenstande meiner Arbeit, nämlich der experimentellen Ermittlung der Ursache dieser Erscheinung.

Die nächstliegende Erklärung der Thatsache, dass der positive Pol einer Influenz- oder Electrisirmaschine nach

Angabe des Electrometers scheinbar eine höhere Spannung besitzt, als der negative Pol, könnte darin gesucht werden, dass in gleichen Zeiten grössere Quantitäten negativer Electricität an die umgebende Luft verloren gingen, als bei positiver Electricität, weil erstere erwiesenermassen eben leichter aus Metall in Luft übergeht, als letztere.

Dieser Umstand wirkt allerdings bei der in Rede stehenden Erscheinung mit, jedoch in einem zu geringen Grade, um als einzige Erklärungsursache angenommen werden zu können. — Auch zeigen die Versuche von Mach und Doubrava<sup>1)</sup>, dass gleiche Quantitäten positiver oder negativer Electricität unter gleichen sonstigen Umständen ungleich grosse Electrometeranzeigen ergeben.

Die diesbezüglichen Versuche ergaben nämlich folgendes Resultat:

„1. Entladet man eine Flasche durch eine Funkenstrecke von constanter Grösse und ein Riess'sches Luftthermometer, so erhält man bei positiver Ladung einen grösseren Electroskopausschlag, aber denselben Thermometerausschlag.“

„2. Entladet man durch einen verschiebbaren Auslader und das Thermometer bei gleichen Electroskopausschlägen, so ist bei negativer Ladung die Funkenlänge und die Wärmeentwicklung beträchtlich grösser.“

Da G. Wiedemann<sup>1)</sup> die von Mach gewählte Anordnung des Versuchs als nicht einwurfsfrei bezeichnet, so wiederholte ich diese Versuche mit entsprechenden Abänderungen. Die von mir verwendete Versuchsanordnung war folgende.

Eine vollkommen ebene, kreisrunde Metallscheibe von 15 cm Durchmesser wurde auf eine grosse Leydener Flasche von 8000 qcm Belegung an Stelle des mit der inneren Belegung in Verbindung stehenden Metallknopfes aufgeschraubt, und es diente diese Metallscheibe als untere Platte einer electrostatischen Wage (Fig. 4  $S_1 S_1$ ). Parallel zu dieser Platte wurde — in einer Entfernung von 1–2 cm im Schutz-

1) E. Mach u. Doubrava, Wien. Ber. 80. (2) p. 61. 1879. Wied. Ann. 9. p. 61. 1880.

2) G. Wiedemann, Die Lehre von der Electricität. 4. 1. Abth. p. 599. 1885.

ring  $S_2 S_2$  von 4,9 cm Breite auf einem besonderen Gestelle aufgestellt, und war dieser Schutzring durch einen Draht mit der Wasserleitung des Gebäudes verbunden, somit zur Erde abgeleitet. — In dem kreisrunden Ausschnitt des Schutzringes war frei beweglich eine Metallplatte  $s$  von 5 cm Durchmesser an einem Wagebalken aufgehängt. Dieser Wagebalken war isolirt auf einem Glasfusse aufgestellt. In Punkt  $A$  befand sich ein metallischer Contactpunkt, welcher von einem besonderen metallischen Ständer gehalten wurde und gleichfalls — durch Verbindung mit der Wasserleitung — zur Erde abgeleitet war.

Solange daher das in der Wagschale  $m$  befindliche Gewicht (gewöhnlich 1,5 g) den metallischen Wagebalken auf den Contactpunkt  $A$  niederdrückte, war die bewegliche Platte  $s$ , ebenso wie der Schutzring  $S_2$ , zur Erde abgeleitet. — In dem Momente aber, wo die auf  $S_1 S_1$  angesammelte electriche Ladung die bewegliche Platte  $s$  kräftig genug anzog, hob sich der Wagebalken von dem Contactpunkte  $A$  ab und bewegte sich rasch gegen die Platte  $S_1 S_1$  hin; hierbei kam der linksseitige Theil des Wagebalkens mit dem Contactpunkte  $B$  in Berührung, und die Entladung der Leydener Flasche konnte sonach das mit  $B$  verbundene Riess'sche Luftthermometer erfolgen. Die äussere Belegung der Leydener Flasche war hierbei einerseits mit dem Luftthermometer, andererseits mit der Erde verbunden. Von dem Pole der Influenzmaschine ging ein isolirter Draht zur inneren Belegung der Leydener Flasche, während der zweite Pol an die Gasleitung des Gebäudes angelegt, somit zur Erde abgeleitet war.

Bei dieser Versuchsanordnung konnte die Entladung der Leydener Flasche somit nur dann erfolgen, wenn die Ladung eine electromotorische Kraft von ca. 20000 Volts repräsentirte, und wurde die Flasche bei verschiedenen Versuchsreihen entweder positiv oder negativ geladen:

Als Resultat des Versuchs ergaben sich nachstehende Ablesungen an dem Luftthermometer:

Positive Ladung.					Negative Ladung.				
I.	109	106	107	101° $m = 1,5$ g	122	114	116	111° $m = 1,5$ g.	
II.	157	155	158	$m = 2,0$ g	173	172	178°	$m = 2,0$ g.	

Bei Ladung der Leydener Flasche zu gleicher Spannung — (nach Angabe des Electrometers) — sind sonach bei negativer Ladung grössere Electricitätsmengen in der Flasche angehäuft, und resultiren daher bei der Entladung grössere Wärmewirkungen im Luftthermometer, als bei positiver Ladung.

Als natürliche Folge ergibt sich, dass bei Ladung der Leydener Flasche mit gleichgrossen Electricitätsmengen das Electrometer bei positiver Ladung höhere Spannungen anzeigt, als bei negativer Ladung. *Die ungleichen Anzeigen des Electrometers können somit nicht durch verschieden grosse Verluste an Electricität bedingt sein, sondern müssen einen anderen Grund haben.*

A. Mach sagt diesbezüglich in seiner vorcitirten Abhandlung, deren Resultate mit meinen vorstehend beschriebenen Versuchen übereinstimmen: „Das Luftthermometer zeigt also variable Niveaudifferenzen, wo das Electroscop constante zeigt, und umgekehrt. Das eine der beiden Instrumente muss also unverlässlich sein.“

Wie ich im Nachstehenden darlegen werde, ist in diesem Falle das Electroscop das unverlässliche Instrument.

Es ist hierbei zu bemerken, dass bei der von mir vorstehend angegebenen Versuchsanordnung die richtigen Resultate nur bei äusserst sorgfältigem Vorgange und sehr häufigen Wiederholungen der Versuche erhalten werden können, da man genöthigt ist, mit schwachen Ladungen der Leydener Flasche zu arbeiten, weil sonst die Entladung der Flasche durch Ueberspringen des Funkens auf den Schutzring des Electrometers mit Umgehung des Luftthermometers erfolgt. — Bei schwachen Spannungen sind aber die Differenzen in den Ausschlägen des Luftthermometers bei positiver und negativer Ladung nur wenig grösser, als die unvermeidlichen Beobachtungsfehler.

*Viel bedeutender und daher sehr leicht nachweisbar sind aber die Differenzen bei folgender Versuchsanordnung.*

Die innere Belegung der Leydener Flasche wird mit dem Luftthermometer verbunden, von da führt ein isolirter Draht zu der einen Electrode eines Funkenmikrometers. Die zweite Electrode des Funkenmikrometers ist mit der äusseren Belegung der Flasche verbunden und dieselbe zu-

gleich zur Erde abgeleitet, wie das Schema in Fig. 5 darstellt.

Wird nun jene Electrode des Mikrometers, welche mit der inneren Belegung der Flasche in metallischer Verbindung steht, durch eine Platte *P*, die zweite Electrode aber durch eine ganz kleine Kugel *K* gebildet, so sind die Anzeigen des Luftthermometers bei negativer Ladung der Flasche *nahezu doppelt so gross*, als bei positiver Ladung, trotzdem die Entladung durch eine Funkenstrecke von constanter Grösse erfolgt.

Die bekannte Erscheinung der ungleichen Schlagweite bei ungleich geformten Electroden ist sonach, wie dies auch G. Wiedemann<sup>1)</sup> betont, gleichfalls als eine Consequenz der Thatsache anzusehen, dass die negative Electricität bei geringerer Spannung aus festen Körpern in Gase übertritt, als positive Electricität.

§ 4. Wie ich im vorigen Abschnitte dargelegt zu haben glaube, lässt sich die Erscheinung, dass gleiche Mengen positiver oder negativer Electricität, auf gleichartigen Leitern vertheilt, ungleich grosse Electrometeranzeigen ergeben — welche Erscheinung ich nach Mach kurzweg als „Asymmetrie der Niveauflächen“ bezeichne —, durch ungleich grosse Electricitätsverluste in gleichen Zeiten nicht erklären. Man muss daher nach einer anderen Erklärungsursache suchen.

Dobrava<sup>2)</sup> spricht die Ansicht aus, es könnten nur zwei Annahmen zur Erklärung dieser Erscheinung gemacht werden; entweder beruhe sie auf anomalen Bewegungen des Dielectricums, oder sie rühre von einer Verschiedenheit der electricischen Kräfte direct her.

Um zu zeigen, dass es keine anomalen Bewegungen des Dielectricums geben könne, führt Doubrava einen Versuch an, wobei ein Flugrad mit zwei entgegengesetzten Spitzen electrirt wurde, und zwar die eine Spitze positiv, die andere negativ. Würden einseitige Bewegungen des Dielectricums vorhanden sein, so müsste das Flugrad in eine einseitige

1) G. Wiedemann, Die Lehre von der Electricität. 4. 2. Abth. p. 665. 1885.

2) Doubrava, Untersuchungen über die beiden electr. Zustände. Prag 1881. p. 6 u. 8.



Rotation gerathen. — Da dies jedoch — nach den Versuchen von Doubrava — nicht der Fall sei, könne man also die Thatsache des verschiedenen Electrometerausschlages aus einer anomalen Bewegung des Dielectriums nicht erklären.

Ich wiederholte dieses Experiment Doubrava's mit einer geringfügigen Modification, erhielt jedoch gerade das entgegengesetzte Resultat, indem nämlich thatsächlich und mit Evidenz einseitige Bewegungen des Flugrades auftraten.

Der Versuch wurde in folgender Weise angestellt. Ein Flugrädchen wurde aus einem 12 cm langen, dünnen Glasröhrchen hergestellt, in welches oben und unten zwei feine Nähnadeln mit Siegelwachs eingekittet wurden. Diese Nähnadeln dienten als Axen des Flugrädchens und konnten sich mit sehr geringer Reibung in zwei kleinen Metalllagern bewegen. Zwei in entgegengesetzter Richtung abgebogene, blanke Drähte wurden in Form doppelter Flügelarme an das obere und untere Ende des Glasröhrchens angekittet und durch Umwicklung mit feinem Drahte mit der eingesetzten Nadel metallisch verbunden. Das Flugrädchen hatte sonach die Gestalt, wie in Fig. 6 dargestellt (das Gewicht des beweglichen Theiles desselben betrug nur 2,1 g).

Um den Versuch mit Sicherheit zum Gelingen zu bringen, empfiehlt sich folgender Vorgang: Man verbinde zunächst beide Flügelarme des Flugrädchens mit einem Pole einer Influenzmaschine und leite den zweiten Pol zur Erde ab; nun constatire man, ob beide Arme genau gleiche Hebelänge besitzen, indem man, während von der Influenzmaschine Electricität zugeführt wird, dem Flugrädchen mit dem Finger eine Bewegung in der einen oder anderen Richtung ertheilt.

Sind die beiden Flügelarme nicht ganz genau gleich lang, so behält das Rädchen während der Electricitätszuführung nur in der einen Richtung seine ursprüngliche Bewegung bei; nach der anderen Richtung gedreht, verzögert sich die Rotationsgeschwindigkeit sehr bald, dann bleibt das Rädchen einen Moment still stehen, um alsbald in entgegengesetzter Richtung weiter zu rotiren. Man muss in diesem Falle die längeren Flügelarme so lange durch Abbiegen oder Abschneiden verkürzen, bis das Rädchen nach beiden Richtungen gleichmässig rotirt.



Ist das Flugrädchen in dieser Weise adjustirt, so verbindet man den oberen Flügellarm mit dem positiven, den unteren Flügellarm mit dem negativen Pol der Influenzmaschine oder umgekehrt und findet dann, dass sich das Flugrädchen ausnahmslos stets nur im Sinne jenes Flügel-paares bewegt, aus welchem die positive Electricität ausströmt.

Natürlicherweise muss die Adjustirung des Flugrädchens nach vorbeschriebener Weise mit einiger Sorgfalt ausgeführt werden, weil die Differenz der electrischen Reactionskräfte, die hier zur Geltung kommt, relativ gering ist, und das Rädchen daher sehr leicht beweglich und empfindlich sein muss, um diese geringe Differenz anzeigen zu können.

Man kann das Flugrädchen andererseits auch so einrichten, dass ein Flügelpaar etwas länger ist, als das andere. Das Rädchen bleibt dann in Ruhe, wenn aus den längeren Hebelarmen negative, aus den kürzeren positive Electricität ausströmt. Beim Commutiren des Stromes bewegt sich das Rädchen dann im Sinne der electropositiven Ausströmung. Bei dem von mir angefertigten Rädchen hatten die oberen Flügellarme 62 mm, die unteren 80 mm Länge. — Die Adjustirung des Flugrädchens ist jedoch in diesem Falle etwas schwieriger zu erreichen, als im ersteren Falle.

Durch die vorbeschriebenen Versuche ist somit das Vorhandensein einseitiger Bewegungen des Flugrädchens evident nachgewiesen. Ich schliesse jedoch aus dieser Thatsache nicht, wie Doubrava, auf das Vorhandensein „anomaler“<sup>1)</sup> Bewegungen im Dielectricum, sondern erblicke die Ursache dieser Erscheinung einfach in der verschiedenartigen Form des Ausströmens der beiderlei Electricitäten, wie mich nachstehendes Experiment lehrte.

Das vorbeschriebene Flugrädchen wurde auf dem Luftpumpenteller unter eine grosse, tubulirte Glasglocke gestellt

---

1) Der Ausdruck „anomale“ Bewegungen scheint mir überhaupt sehr unpassend gewählt zu sein, da eine experimentell constatirte Thatsache nie anomal sein kann, auch wenn selbe mit irgend einer bestehenden Theorie im Widerspruch steht. In diesem Falle ist vielmehr die betreffende Theorie als „anomal“, resp. als unrichtig anzusehen, nicht aber die physikalische Erscheinung.

und die Luft in der Glasglocke bis auf einen Druck von etwa 1—2 cm Quecksilberdruck ausgepumpt. Um das Rädchen waren auf einem isolierten Gestelle zwei Drahttringe gelegt, welche untereinander in metallischer Verbindung standen, das Rädchen jedoch nirgend berührten, sondern in gleichem Abstände umgaben.

Verbindet man nun je ein Flügelpaar des Rädchens mit dem positiven und negativen Pol einer Influenzmaschine oder zweckmässiger noch mit den Polen eines grossen Ruhmkorff-inductoriums, so zeigt sich die in Fig. 7 dargestellte Erscheinung.

Bei jenem Flügelpaare, welches mit dem positiven Pole verbunden ist, findet die Ausströmung der Electricität nur aus der äussersten Spitze in einem langen, rosenrothen Lichtbündel statt, das negativ electrisirte Flügelpaar ist hingegen seiner ganzen Länge nach mit einer blauen Glimmlichtschicht umhüllt, und sind die aus den Enden der Flügelarme ausgehenden Lichtbündel bedeutend kürzer, als die rothen, positiven Lichtbüschel des anderen Flügelpaares.

Das in Rede stehende doppelte Flugrädchen ist sonach einem doppelten Segner'schen Reactionsrade zu vergleichen, dessen obere Radarme in gewöhnlicher Weise nur an den äussersten Enden Ausflussöffnungen besitzen, während die Arme des unteren Rades aus allseitig siebförmig durchlöchernten Röhren bestehen. Ein solches Wasserrad würde sich — bei gegengerichteter Stellung der beiden Räder — auch stets nur im Sinne der nicht siebförmig durchlöchernten Radarme bewegen.

Die allseitig durchlöchernten Röhren stellen uns aber beim electrischen Flugrädchen jenes Flügelpaar dar, aus welchem jeweilig die negativ-electrische Ausströmung erfolgt.

Diese Erklärung erscheint mir so einfach und nahelegend zu sein, dass eine nähere Begründung derselben wohl überflüssig ist.

§ 5. Das vorbeschriebene Experiment mit dem electrischen Flugrädchen gibt sonach direct keinen Aufschluss über die Ursachen der Asymmetrie der Niveauflächen an den beiden Polen einer Electricitätsquelle, wohl aber führt selbes, in Verbindung mit einer zweiten Erscheinung, zu einer plau-

sibeln Erklärung über die Ursachen der unrichtigen Electrometeranzeigen bei positiven oder negativen Ladungen.

Aus zahlreichen Versuchen, insbesondere von G. Wiedemann und Rühlmann, Hittorf, Goldstein, Reitlinger und dem Verfasser vorliegender Abhandlung ist bekannt, dass die electropositive Entladung — ihrer Richtung nach — durch eine entgegengesetzte, influenzierende Ableitung in viel höherem Grade beeinflusst wird, als die electronegative Entladung.

G. Wiedemann<sup>1)</sup> sagt diesbezüglich: „Aus den beschriebenen Versuchen folgt, dass das positive Licht sich zur negativen Electrode hinbiegt, während das negative in gerader Richtung normal zu der Kathodenoberfläche sich ausbreitet. Hiernach ist die Ausbreitung des negativen Glimmlichtes von der positiven Entladung bis zu gewissem Grade unabhängig.“

In besonders eclatanter Weise lässt sich dies durch nachstehenden Versuch veranschaulichen.<sup>2)</sup> Man stelle in einem bis auf circa 3 mm Quecksilberdruck evacuirten weiten Glasgefässe einer runden Kupferscheibe von 2–3 cm Durchmesser in beliebiger, nicht allzugrosser Entfernung eine Metallspitze gegenüber. Die Metallscheibe ist auf der der Spitze zugekehrten Seite mit einem starken Oxydüberzuge zu versehen, auf der Rückseite hingegen vollkommen blank zu poliren.

Verbindet man die Metallscheibe, während die Spitze zur Erde abgeleitet ist, mit dem positiven Pol eines Ruhmkorff'schen Inductoriums, so erfolgt die Entladung in gewöhnlicher Weise von der Vorderseite der Platte zur Spitze. Ist die Platte hingegen mit dem negativen Pole verbunden, so erfolgt die Lichterscheinung, resp. also die Entladung von der blank polirten Rückseite der Platte aus, während die Vorderseite dunkel bleibt, und die durch Influenz hervorgebrachte positive Gegenentladung biegt, von der Spitze ausgehend, nach der Rückseite der Platte um.

Dieses Experiment scheint mir einen directen Hinweis darauf zu geben, weshalb man mit dem absoluten Electro-

1) G. Wiedemann, Die Lehre von der Electricität Bd. 4. 1. Abth. p. 438. 1885.

2) Reiflinger u. Wächter, Wien. Ber. d. k. Acad. 82. 193. 1880.

meter, sowie überhaupt mit jedem anderen Electrometer oder Electroskope unter gleichen Verhältnissen bei positiver Ladung einen höheren Ausschlag erhält, als bei negativer Ladung, und zwar erkläre ich mir diese Erscheinung folgendermassen.

Wird irgend einem isolirt aufgestellten Metallkörper  $m$ , welcher der Einfachheit wegen von kugelförmiger Gestalt angenommen werden mag, eine bestimmte electriche Ladung, gleichviel welchen Zeichens, zugeführt, so wird der betreffende Metallkörper von einer Art leuchtender electriche Atmosphäre umgeben, wie sich bei Betrachtung dieses Körpers im vollständig verfinsterten Raume ergibt. — Wenn sich nun keine Ableitung in der Nähe des electricch geladenen und isolirten Körpers befindet, so ist die electriche Ladung auf dem Körper vollkommen gleichmässig vertheilt, und die electricchen Niveauflächen bilden — bei einem kugelförmigen Körper — concentrische Kugelschalen, wie dies in Fig. 8a durch eine punktirte Kreislinie angedeutet ist.

Wird hingegen dem electricch geladenen, isolirten Körper eine Ableitung in die Nähe gebracht, so erfahren die Niveauflächen durch die influenzirende Wirkung der Ableitung eine Verschiebung.

Diese Verschiebung der Niveauflächen ist nun eine viel bedeutendere, wenn die Ladung des Körpers electropositiv ist, als wenn selbe electronegativ ist, da eben die electropositiven Kraftlinien viel leichter beweglich sind und die Fähigkeit besitzen, sich nach allen Richtungen des Raumes abbiegen zu können, während die electronegativen Kraftlinien eine gewisse Starrheit aufweisen und stets nur normal zur Oberfläche des betreffenden Leiters austreten.

Die Verschiebung der Niveauflächen durch eine influenzirende Ableitung nimmt daher bei positiver Ladung etwa die Form wie in Figur 8b, bei negativer Ladung wie Fig. 8c an.

Ist nun der geladene Metallkörper  $m$  der zur Messung dienende Theil eines Electrometers oder Electroskopes und die gegenüberstehende Erdaableitung  $E$  beweglich, so wird dieselbe bei positiver Ladung eine stärkere Anziehung beobachten lassen, als bei negativer Ladung, weil ihr im erste-

ren Falle eine grössere electricische Masse in die Nähe gerückt ist, als bei negativer Ladung, wie ja auch das electricische Flugrädchen aus dem Grunde stets im Sinne der positiven Ausströmung rotirt, weil in diesem Falle die grössere electricische Masse aus den äussersten Spitzen des Rades ausströmt, während die negative Electricität von der gesammten Oberfläche des Rades ausfliesst und daher — bei gleichen Hebelarmen — an den Spitzen mit geringerer Masse wirkt.

Die grösseren Electroskopanzeigen bei positiven Ladungen und geringeren bei negativen Ladungen beruhen daher auf der grösseren Länge des positiven Büschels und des weiteren auf dem Umstande, dass das positive Büschel sich stets in mehr oder weniger linearer Ausbreitung auf kürzestem Wege der negativen Electrode (oder Erdableitung) zuwendet, während das negative Glimmlicht von der positiven Electrode erheblich weniger beeinflusst wird und sich nicht in linearer Ausbreitung von der Electrode in den Luftraum, sondern in Flächenausbreitung auf der Oberfläche der Electrode selbst erstreckt.

§ 6. Zum Schlusse will ich noch die von St. Doubrava<sup>1)</sup> aufgestellte Angabe besprechen, wonach in einzelnen Flüssigkeiten, insbesondere in Olivenöl, die vorerörterten Erscheinungen eine Umkehrung erfahren sollen, sodass in Olivenöl die Länge der negativen Büschel eine grössere sei, und demzufolge auch alle übrigen, damit zusammenhängenden Erscheinungen eine Umkehrung erleiden.

Als Beweis hierfür gibt Doubrava zunächst an, dass der Lullin'sche Versuch bei Anwendung eines in Olivenöl untergetauchten oder damit benetzten Kartenblattes, eine Durchbrechung des Kartenblattes an der positiven Electrode ergeben soll, während in Luft, sowie in allen anderen Gasen die Durchbrechung des Kartenblattes bekanntlich an der negativen Electrode erfolgt. — Dieselbe Beobachtung theilt von Waltenhofen<sup>2)</sup> mit.

Nach Anschauung der genannten beiden Forscher soll

1) St. Doubrava, Untersuchungen über die beiden electricischen Zustände. Prag 1881. p. 10 u. f.

2, von Waltenhofen, Pogg. Ann. 128. p. 589. 1866.

sonach die Lage jenes Punktes, wo die Durchbrechung des Papires oder Kartenblattes erfolgt, von der Natur des Stoffes abhängig sein, mit welchem man das Blatt benetzt.

Bei Wiederholung dieser Versuche bin ich jedoch zu anderen Resultaten und anderer Anschauung gekommen, und zwar ergab sich folgendes:

Benetzt man ein Kartenblatt mit irgend einer Flüssigkeit, gleichgiltig welcher Art dieselbe ist, so ist die Lage jenes Punktes, wo die Durchbrechung des Blattes erfolgt, überhaupt nicht mehr abhängig von der Richtung der Entladung, sondern die Durchbrechung erfolgt einfach an dem Orte des geringsten Widerstandes, und das ist jener, zwischen den Electroden gelegene Punkt, wo die betreffende Flüssigkeit die Masse des Papires entweder am meisten oder am wenigsten durchtränkt hat, je nachdem die betreffende Flüssigkeit besser oder schlechter leitet als die Papiermasse.

Als Beweis für diese Anschauung lässt sich eine Reihe verschiedener Versuchsanordnungen anführen.

Die Durchbrechung des Kartenblattes kann zunächst von der negativen zur positiven Electrode — oder zwischen beiden Electroden — verschoben werden, wenn das Blatt an der negativen Electrode einfach, an anderen Stellen doppelt oder dreifach genommen wird, wie dies bereits Mach und Doubrava gezeigt haben. — Die Grösse des Widerstandes der Papierfläche zwischen den Electroden hat also entschiedenen Einfluss auf die Lage der Durchbrechungsstelle.

Lässt man einen Tropfen Wasser von dem Kartenblatt aufsaugen, so schlägt der Funken innerhalb der feuchten Stelle, wo dieselbe der negativen Electrode am nächsten kommt, durch.

Wird ein Tropfen schlecht leitender Substanz auf das Kartenblatt gebracht, so schlägt der Funken ausserhalb der angefeuchteten Stelle durch das Blatt, und zwar wieder an dem Rande, der der negativen Electrode zunächst steht.

Tränkt man das Papierblatt mit einer schlechtleitenden Flüssigkeit derart, dass nur eine ganz kleine Stelle unbenetzt bleibt, so schlägt der Funken an dieser unbenetzten Papierstelle durch, wenn dieselbe sich zwischen den beiden Electroden befindet.

Wird hingegen das Papierblatt durch längeres Liegen in der betreffenden Flüssigkeit an allen Stellen gleichmässig durchtränkt, und der Funke innerhalb der Flüssigkeit durch das Papierblatt geleitet, so erfolgt die Durchbrechung bei allen von Doubrava und von Waltenhofen in dieser Hinsicht verwendeten Flüssigkeiten an der negativen Electrode, und zwar mit ganz ebensolcher Regelmässigkeit, wie bei trockenen Kartenblättern in freier Luft.

Auf Grund dieser Versuche erscheint sonach der Ort der Durchbrechungsstelle eines Kartenblattes ganz unabhängig von der Art und Qualität der Flüssigkeit, womit dasselbe benetzt wurde, und erfolgt — unter der Voraussetzung, dass die Flüssigkeit das Papier an allen Stellen vollkommen durchdrungen hat — die Durchbrechung, ebenso wie in der Luft, regelmässig an der negativen Electrode.

Die Behauptung Doubrava's, dass Olivenöl eine Umkehrung des Lullin'schen Versuches bewirke, ist demnach nicht stichhaltig.

Doubrava theilt ferner die Beobachtung mit, dass unter Terpentinöl das positive und negative Büschel gleiche Längenausdehnung erreichen, unter Olivenöl hingegen soll das negative Büschel eine bedeutend grössere Länge, als das positive besitzen, sich sonach umgekehrt als in Luft verhalten.

Ich habe diese Versuche gleichfalls wiederholt und dabei folgendes gefunden.

Lässt man die Entladung eines grossen Inductoriums zwischen zwei Metallspitzen unter Terpentinöl oder Olivenöl vor sich gehen, so treten zweierlei Erscheinungen auf. Bei geringer Distanz schlagen intensive, hellleuchtende Funken unter gleichzeitiger Entwicklung von Gasen in der Flüssigkeit über.

Bei grösserer Distanz der Spitzen bemerkt man an den äussersten Enden derselben ungemein kleine, leuchtende Pünktchen, welche den Eindruck machen, als ob die Spitzen erglühen würden. In beiden Fällen ist man jedoch nicht im Stande, zu unterscheiden, ob an der positiven oder negativen Electrode die Lichterscheinung eine grössere Ausdehnung habe, weil in beiden Fällen keine leuchtende Büschelent-



ladung, annähernd analog jener in Luft, auftritt und die Lichtpunkte überhaupt fast keine Ausdehnung haben.

Bei Anwendung einer Influenzmaschine gelingt es nur bei äusserst kräftiger Erregung, unter Terpentinöl oder Olivenöl leuchtende Entladungen, ohne Funkenbildung, hervorzubringen, aber auch in diesem Falle sind die leuchtenden Stellen so klein und lichtschwach, dass es nicht möglich ist, auch nur annähernd beurtheilen zu können, an welcher Electrode die Lichtausströmungen grössere Ausdehnung erreichen. Mittels einer grossen Reibungselektisirmaschine endlich war es nicht erzielbar, leuchtende Büschelentladungen unter Olivenöl hervorzubringen, obwohl die Maschine am positiven Conductor in freier Luft eine Schlagweite von 30 cm besass.

Lässt man die Büschelentladungen an einer trockenen Papierfläche gleiten, wie Doubrava dies angibt, so ist die Lichtentwicklung schon in freier Luft so schwach, dass man kaum im Stande ist, die positive Electrode von der negativen zu unterscheiden; unter Olivenöl ist dies jedoch schlechterdings gar nicht mehr möglich, weil unter diesen Verhältnissen von einer wahrnehmbaren Lichterscheinung überhaupt nichts mehr vorhanden ist.

Es war mir sonach trotz vielfacher Bemühungen nicht möglich, die von Doubrava behauptete grössere Länge des negativen Büschels unter Olivenöl beobachten zu können.

Hingegen spricht eine andere, leicht constatirbare Erscheinung dafür, dass überhaupt die Länge des negativen Büschels unter Olivenöl nicht grösser, sondern geringer sei, als jene des positiven Büschels und sich sonach analog wie in Luft verhalte.

Wie ich in § 3 angegeben habe, erhält man bei constanter Schlagweite des Funkens bei Entladung einer Leydener Flasche einen bedeutend grösseren Wärmeeffect im Luftthermometer, wenn die Flasche negativ geladen ist und die innere Flaschenbelegung mit der plattenförmigen Electrode des Funkenmikrometers, die äussere Belegung aber mit der kugelförmigen Electrode des Mikrometers verbunden ist, als bei positiver Ladung.

Die bekannte Erscheinung der grösseren Schlagweite bei negativer Platte und positiver Kugel oder Spitze beruht da-



her auch auf der sogenannten Asymmetrie der Niveauflächen, resp. auf dem Umstande, dass die negative Electricität aus metallischen Electroden leichter in Luft oder andere Gase — unter sonst gleichen Umständen — austreten kann, als die positive Electricität.

Lässt man aber zwischen einer Platte und einer senkrecht dazu gestellten Spitze den Funken unter Terpentinöl oder Olivenöl überschlagen, so ist gleichfalls die Funkenlänge bedeutend grösser, wenn die Platte negativ, die Spitze positiv ist, als bei umgekehrter Schaltung.

Bei dem von mir verwendeten grossen Inductorium ergaben sich nachstehende Schlagweiten:

	Platte +, Spitze —	Platte —, Spitze +
In Luft	110 mm	260 mm
„ Olivenöl	18 „	40 „

Die Erscheinung der grösseren Schlagweite zwischen negativer Platte und positiver Spitze erfolgt also unter Olivenöl in ganz gleicher Weise wie in Luft. Dasselbe Resultat ergibt sich bei Terpentinöl.

Die behauptete Umkehrung der Asymmetrie der Niveauflächen in schlecht leitenden Flüssigkeiten ist somit, meiner Ueberzeugung nach, nicht vorhanden, und hat diese Erscheinung vielmehr in allen jenen Medien, innerhalb welchen electrische Funkenentladungen stattfinden, Gültigkeit.

Zum Schlusse erlaube ich mir, an dieser Stelle der geehrten chemisch-physikalischen Gesellschaft in Wien, welche mich in der Ausführung meiner Experimentalarbeiten schon vor längerer Zeit durch Gewährung einer Subvention unterstützte, meinen verbindlichsten Dank zu sagen.

Wien, im März 1889.

### VIII. Ueber die Magnetisirungsfunktion von Eisenringen; von G. vom Hofe.

(Inauguraldissertation, für die Annalen bearbeitet vom Hrn. Verfasser.)

(Hierzu Taf. V Fig. 9.)

I. Nach der Poisson'schen Theorie der magnetischen Induction besteht zwischen den magnetischen Momenten  $M$  von Eisenkörpern und der magnetisirenden Kraft  $u$  eine Beziehung, die gegeben ist durch die Gleichung:

$$M = k \cdot u.$$

Der Factor  $k$ , der das Verhältniss der Magnetisirung zur magnetisirenden Kraft ausdrückt, heisst die Magnetisirungszahl. Dieselbe hat die physikalische Bedeutung, dass sie gleich ist dem magnetischen Moment, welches ein sehr dünner Stab von der Einheit des Volumens unter der magnetischen Scheidungskraft Eins annimmt.

Die von Poisson als constant angenommene Grösse sollte nur von der Natur der Körper und von secundären Einwirkungen, z. B. von der Temperatur, abhängig sein. Jedoch zeigten spätere Untersuchungen, dass zwischen magnetischem Moment und magnetisirender Kraft eine Proportionalität nicht stattfindet, dass vielmehr für kleinere Werthe von  $u$  das magnetische Moment rascher, für grössere langsamer als die magnetisirende Kraft wächst. Es folgt daraus, dass  $k$  nicht constant, sondern eine Function der magnetisirenden Kraft ist. Infolge dieser Abhängigkeit von  $k$  sind die Poisson'schen Fundamentalgleichungen im allgemeinen nicht mehr richtig. Kirchhoff<sup>1)</sup> hat nun unter Annahme der Abhängigkeit der Grösse  $k$  die Poisson'schen Gleichungen verallgemeinert und später eine Ableitung gegeben zur Berechnung von  $k$  an Ringen.<sup>2)</sup>

Er führte  $k$  als eine Function der magnetisirenden Kraft in seine Rechnungen ein. Wir wollen die Function wegen ihrer Abhängigkeit von der Scheidungskraft  $u$  mit  $f(u)$  bezeichnen. Indem ich betreffs der Arbeiten, die über diesen Gegenstand handeln, auf G. Wiedemann<sup>3)</sup> verweise, sei hier

1) Kirchhoff, Crelle's Journ. 48. p. 370. 1853.

2) Kirchhoff, Pogg. Ann. Ergbd. 5. p. 1. 1870.

3) G. Wiedemann, Lehre von der Electricität. 3. p. 432. 1883.

nur einiges über die an Ringen angestellten Untersuchungen gesagt. Der erste, der die von Kirchhoff für Ringe gegebene Theorie geprüft hat, war Stoletow.<sup>1)</sup> Derselbe hat nur einen Ring mit quadratischem Querschnitt zu seiner Untersuchung gewählt. Rowland<sup>2)</sup>, dessen Untersuchungen sehr umfangreich sind, hat Ringe mit rundem Querschnitt und von verschiedener Eisensorte gewählt und gezeigt, dass die Function  $f(u)$  in ihrem Verlauf von der Eisensorte abhängig ist, während Stoletow nur allgemein ihre Abhängigkeit von der Scheidungskraft zeigt. Baur<sup>3)</sup> hat bei seinen Untersuchungen an Ringen sein Augenmerk besonders auf den Einfluss der Temperatur auf den Verlauf von  $f(u)$  gerichtet. Es ist also nirgends die Frage erörtert, ob die Function  $f(u)$  bei gleicher Eisensorte von der Form des Eisenkörpers abhängig sei. Kirchhoff nimmt allerdings in seiner Theorie an, dass die Gestalt des Körpers ohne Einfluss sei auf den Verlauf von  $f(u)$ , es ist diese Annahme jedoch nicht ohne weiteres gerechtfertigt. Viele Vorgänge bei der Magnetisirung, wie z. B. der Einfluss der Temperatur und die magnetische Nachwirkung deuten darauf hin, dass bei derselben auch Molecularkräfte als thätig angenommen werden müssen. Ist das aber der Fall, so wird im allgemeinen auch die Gestalt des Eisenkörpers von Einfluss auf die Magnetisirung sein. Es dürfte daher nicht uninteressant sein, auch den Verlauf von  $f(u)$  nach dieser Seite hin zu untersuchen.

Nachfolgende Darstellung enthält die Resultate der Beobachtungen, die von mir im physikalischen Institute der Universität Greifswald in Bezug hierauf angestellt sind. Zu diesem Zwecke liess ich drei Ringe anfertigen mit verschiedenem Querschnitt, aber von derselben Eisensorte. Die Herstellung geschah bei allen Ringen in gleicher Weise; nachdem sie fertig geschmiedet waren, wurden sie bis zur Rothgluth erwärmt und dann unter Bedeckung langsam abgekühlt, sodass angenommen werden darf, die Ringe seien in Bezug auf ihr

1) Stoletow, Pogg. Ann. 146. p. 442. 1872.

2) Rowland, Phil. Mag. 46. p. 140. 1878.

3) Baur, Wied. Ann. 11. p. 394. 1880.

magnetisches Verhalten sowohl untereinander als auch jeder für sich überall gleich.

Die Ringe wiegen je ungefähr 700 g. Die Querschnitte der Ringe sind ziemlich inhaltsgleich, aber der Form nach verschieden.

Ring *A* hat quadratischen Querschnitt, *B* und *C* rechteckigen, so zwar, dass bei *B* die längere Seite des Rechtecks in der Richtung des Radius, bei *C* in der Rotationsaxe liegt. Die Dimensionen der Ringe sind mit einem Kathetometer genau bestimmt worden. In der folgenden Tabelle sind der äussere Durchmesser  $d_1$ , der innere  $d_2$ , die Höhe  $h$  und das specifische Gewicht  $s$  übersichtlich für die drei Ringe zusammengestellt, als Längeneinheit sind Millimeter angenommen.

	$d_1$	$d_2$	$h$	$s$
<i>A</i>	162,55	134,55	13,90	7,720
<i>B</i>	198,63	118,70	4,68	7,724
<i>C</i>	156,60	147,25	39,53	7,748

Jeden Ring habe ich zunächst mit Papier belegt und mit Band bewickelt. Dann wurden dieselben je in drei verschiedenen Windungslagen, die unter sich noch isolirt wurden, mit einem Drahte von 1 mm Dicke (Primärdraht) umwickelt, auf diesen Draht wurde ein zweiter Draht (Secundärdraht) in mehreren Windungen gelegt. Ein durch den Primärdraht gehender Strom erzeugt dann in dem geschlossenen Secundärdrahte einen momentanen Strom, wenn die Richtung des Primärstromes plötzlich umgelegt wird. Der Integralwerth  $E$  der inducirten electromotorischen Kraft nach absolutem, electromagnetischen Maass ausgedrückt, ist nach der von Kirchhoff gegebenen Theorie:

$$(1) \quad E = 2nn'i\{4\pi f(u)M + P\}.$$

Das erste Glied des Ausdrucks rührt von den durch das Ummagnetisiren des Eisens inducirten Strömen her, das zweite von der directen Voltainduction der beiden Drähte.

Es bedeuten darin:

$n$  und  $n'$  die Zahlen der Windungen des primären und secundären Drahtes;

$i$  die Intensität des Hauptstromes nach absolutem Maasse gemessen;

$M$  ein über den Querschnitt des Eisenkerns ausgedehntes Integral von der Form  $\int dS/\rho$ , wo  $dS$  ein Flächenelement jenes Querschnitts,  $\rho$  die Entfernung dieses Elements von der Rotationsaxe des Ringes ist;

$P$  ein ähnliches Integral, bezogen auf die Fläche einer Primärwindung;

$f(u)$  ist die Magnetisirungsfunktion des Eisens, und das Argument  $u$ , auf das sich  $f(u)$  bezieht, ist der Mittelwerth der Scheidungskraft. Dieselbe ist  $= 2ni/\rho$  für einen Punkt ( $\rho$ ) des Ringes, folglich:

$$(2) \quad u = \frac{2niM}{S},$$

wo  $S$  die ganze Fläche des Eisenquerschnitts ist.

Kennen wir also die Form und Dimensionen des Ringes und der Primärwindungen, sowie die Zahl dieser und des secundären Drahtes, so lässt sich für jedes nach absolutem Maasse auszudrückende  $u$  die Function  $f(u)$  berechnen, sobald man nur das Verhältniss von  $E/i$  ebenfalls in absolutem Maasse gemessen hat.

II. Der Grundgedanke meiner Bestimmungsmethode ist folgender:

Wie wir gesehen haben, kommt es darauf an, den Quotienten  $E/i$ , also das Verhältniss der inducirten electromotorischen Kraft zu dem inducirenden Strome zu messen, oder auch, da  $J \cdot W = E$  ist, auf den Quotienten  $J/i$ , wo  $W$  der Widerstand in der Leitung ist, die der Inductionsstrom durchläuft. Sind  $S$  die Anzahl der Scalentheile, um die das Galvanometer, an dem die Beobachtung mit Fernrohr und Scala geschah, beim Inductionsstoss ausschlägt, so ist, da die Stromstärken den Ausschlägen proportional sind:

$$J = \delta \cdot S.$$

Für den constanten Strom gilt, wenn  $s$  die Scalentheile bei constanter Ablenkung, die ähnliche Gleichung:

$$i = \alpha \cdot s.$$

Es kommt also bei Bestimmung von  $J/i$  auf den Quotienten  $\delta/\alpha$  besonders an; derselbe wurde nach drei in Abschnitt III angegebenen Methoden bestimmt. Die Anord-

nung des Experiments geschah in folgender Weise. Der Hauptstrom ging über einen Commutator, den Primärdrabt des Ringes und einen Widerstandskasten zu den beiden Enden eines Drahtes  $b$ , der als Verzweigungsdraht diente, die von  $b$  ausgehende Zweigleitung war über eine Wippe zum Galvanometer gelegt, der Secundärdrabt war ebenfalls zu der Wippe geführt. Es konnte nun bei passender Stellung der Wippe das eine mal der in der Zweigleitung fließende Theil des Hauptstromes, also auch dieser selbst gemessen werden, das andere mal der im Secundärdrabte entstehende Inductionsstrom. Ich habe bei der Erzeugung des Inductionsstromes durchweg die Stromumkehrung angewandt; hierbei werden die Resultate weniger vom remanenten Magnetismus beeinträchtigt als beim Schliessen und Oeffnen des Stromes. Es wurde für den Inductionsstrom immer das Mittel aus acht Beobachtungen genommen, der Hauptstrom wurde zweimal vor dem Inductionsstrom gemessen und einmal nachher, um etwaige Aenderungen des Hauptstromes feststellen zu können, die dann natürlich die vorherige Bestimmung des Inductionsstromes ungültig machten.

III. 1. Die Bestimmung des Quotienten  $\delta/x$  geschah erstens mittelst der Schwingungsmethode. Sind  $S$  und  $s$  die Ausschläge für einen Stromstoss und einen constanten Strom, so ist:

$$J = \left\{ \frac{\sqrt{\lambda^2 + \pi^2}}{T \cdot \gamma} e^{\frac{\lambda}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\pi}{\lambda}} \right\} S, \quad i = \frac{\lambda^2 + \pi^2}{T^2 \gamma} \cdot s,$$

also:

$$\frac{J}{i} = \frac{T}{\sqrt{\lambda^2 + \pi^2}} e^{\frac{\lambda}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\pi}{\lambda}} \frac{S}{s}.$$

$T$  ist die Schwingungsdauer der Nadel,  $\lambda$  bedeutet das logarithmische Decrement, dasselbe wurde bestimmt aus dem ersten Ausschlage  $s_1$  und der constanten Ablenkung  $s_0$  nach der Formel:

$$s_1 = s_0 (1 + e^{-\lambda}).$$

In der Gleichung für  $J/i$  bedeutet der Factor von  $S/s$  die Grösse  $\delta/x$ . Dieselbe konnte also mittelst der Schwingungsdauer und des Decrements  $\lambda$  bestimmt werden.

Diese Bestimmung ist jedoch etwas umständlich und ausserdem mit Sicherheit nur da anzuwenden, wo sich die Schwingungsdauer genau ermitteln lässt. Da ich ein Gal-

vanometer mit kurzer Schwingungsdauer benutzte, wie sie jetzt immer allgemeiner in Gebrauch kommen, so sah ich mich nach anderen zweckmässigeren Methoden um.

Ich bestimmte ferner  $\delta/x$  mit Hülfe eines Condensators. Ist  $C$  die Capacität eines Condensators und  $E$  die Electritätsmenge, die den halben Stromstoss im Galvanometer veranlasst, wenn der Condensator entladen wird und die entgegengesetzte Ladung erhält, so ist:

$$J = C \cdot E,$$

nach früherem ist auch:  $J = \delta \cdot S$ .

Geschieht die Messung der absoluten Stromstärke mittelst einer Stromverzweigung, wie in unserem Falle, so ist:

$$i = \frac{E \cdot b}{ab + bc + ac} = x \cdot s$$

nach früherem.

$a$  ist der Widerstand des Hauptstromkreises,

$b$  ist der Widerstand des Verzweigungsdrahtes,

$c$  ist der Widerstand der Zweigleitung, in dem das Galvanometer aufgestellt ist. Ist  $b$  sehr klein, so geht die Formel über in:

$$i = \frac{E \cdot b}{ac} = x \cdot s.$$

Diese Formel gab hinreichende Genauigkeit.

Nach obigem ist:  $E = \frac{x \cdot s \cdot a \cdot c}{b},$

$$J = C \cdot E = \frac{C \cdot x \cdot s \cdot ac}{b} = \delta \cdot S,$$

daraus folgt:

$$\frac{\delta}{x} = \frac{C \cdot ac}{b} \cdot \frac{s}{S}.$$

Die Messung geschah nun auf folgende Weise. Es wurde die Verzweigung bei  $b$  aufgehoben und ein Mikrofara, also  $C = 10^{-15}$  eingeschaltet. Durch Umlegen eines Commutators entstand ein Stromstoss, der im Galvanometer einen Ausschlag hervorbrachte. Die Hälfte dieses Ausschlages ist  $S$ ; dann wurde der Condensator geschlossen und die Verzweigung wieder hergestellt, um so den constanten Strom zu messen. Die Reduction des an der Scala beobachteten Ausschlags geschah nach der Tabelle von F. Kohlrausch.<sup>1)</sup>

Den Widerstand von  $b$  bestimmte ich so, dass einmal

1) F. Kohlrausch, Leitfaden d. prakt. Physik. 1884. Tab. 21a.

ein Draht von bekanntem Widerstande als Verzweigung genommen wurde, das andere mal  $b$ . Durch Vergleichung der durch die beiden Zweigleitungen gehenden Stromstärken konnte  $b$  gefunden werden. Es war:

$$b = 0,004475 \text{ Ohm.}$$

Der als bekannt vorausgesetzte Widerstand war  $0,1 \text{ Ohm}$ .

3. Die dritte Bestimmung von  $\delta/x$  war folgende: Wird ein Holzring, dessen Dimensionen vorher genau bestimmt waren, mit Draht umwickelt und auf diesen ein Inductionsdraht gewunden, so muss beim jedesmaligen Umlegen des durch den ersten Draht gehenden Stromes ein Inductionsstoss entstehen, der analog der Kirchhoff'schen Formel für Eisenringe den Werth hat:

$$J = \frac{2\pi n' i}{W} \int \frac{dS}{q},$$

oder, wenn  $h$  die Höhe des Ringes ist:

$$J = \frac{2\pi n' i h}{W} \int \frac{dq}{q}, \quad F = 2\pi n' h \int \frac{dq}{q},$$

also:

$$J = \frac{F \cdot i}{W} = \delta \cdot S.$$

Bei vorhandener Stromverzweigung ist nach früherer Bezeichnung:

$$i = \frac{c}{b} \cdot x \cdot s, \quad \text{daher} \quad J = \frac{F}{W} \cdot \frac{c}{b} \cdot x \cdot s = \delta \cdot S,$$

$$\frac{\delta}{x} = \frac{s}{S} \cdot \frac{F}{W} \cdot \frac{c}{b}.$$

Mit Hülfe dieser Methode liess sich  $\delta/x$  am bequemsten bestimmen, da sie die gleiche Anordnung wie die Beobachtungen am Eisenringe verlangte.  $F$  konnte ein für allemal genau aus den Dimensionen des Holzringes und den Windungen berechnet werden;  $n$ , die Anzahl der Primärwindungen, war 450,  $n' = 531$ . Es war ferner der äussere Radius der Primärwindungen 12,045 cm, der innere 9,905 cm, die Höhe derselben 4,12 cm. Hieraus berechnete sich:

$$F = 385204.$$

Es empfahl sich daher, diese Methode wegen ihrer Einfachheit zur Controlirung der Beobachtungen an den verschiedenen Tagen anzuwenden; somit wurden alle Aenderungen, die etwa am Galvanometer oder in der Umgebung



stattgefunden hatten, täglich berücksichtigt, da sie in einer Aenderung von  $\delta/x$  zu erkennen waren.

Wie gross die Uebereinstimmung der Werthe für  $\delta/x$ , gefunden nach den drei Methoden, war, mag an einigen Werthen gezeigt werden.

Der Werth von  $\delta/x$  war bestimmt nach:

Methode 1)	0,7617
„ 2)	0,7631
„ 3)	0,7604.

Bei vergrösserter Schwingungsdauer fand ich für dasselbe Galvanometer:

nach Methode 1)	1,3244
„ „ 2)	1,3196
„ „ 3)	1,3211.

Es mag noch darauf hingewiesen werden, dass die Methoden 2 und 3, miteinander verbunden, uns ein sehr einfaches Mittel an die Hand geben, um die Capacität eines Condensators zu bestimmen. Die Berechnung von  $f(u)$  war nach Bestimmung von  $\delta/x$  mit Hülfe der sonstigen Betrachtungen sehr leicht.

Als Einheiten bei sämtlichen Berechnungen gelten cm, g, sec. Die Stromstärke  $i$  des Hauptstromes wurde mit einer Tangentenbussole von bekanntem Reductionsfactor bestimmt, die Kenntniss derselben war nöthig zur Bestimmung des Arguments  $u$  von  $f(u)$ .

IV. Im Folgenden sind auf Tabelle I, II und III die für die Ringe  $A$ ,  $B$  und  $C$  gefundenen Werthe von  $f(u)$  angegeben, die erste Verticalreihe gibt die Argumente  $u$ , die zweite die zugehörigen  $f(u)$ . Die Tabelle IV gibt Untersuchungen an, die ich an einem Ring anstellte, der ursprünglich als Versuchsmaterial dienen sollte, sich aber als unbrauchbar erwies. Eine im hiesigen chemischen Institute angestellte Untersuchung des Ringes ergab grosse Beimengung von Kohle und etwas Mangan. Die Tabelle dürfte wegen ihres ganz abweichenden Verhaltens von  $f(u)$  auch ein gewisses Interesse haben, das Maximum von  $f(u)$  wird nur äusserst langsam erreicht und liegt an einer ganz anderen Stelle wie sonst, während es gewöhnlich in der Nähe von  $u = 3$  auftritt, zeigt es sich hier erst bei  $u = 12,6$ .

Tabelle I.

Nr.	$u$	$f(u)$	Nr.	$u$	$f(u)$	Nr.	$u$	$f(u)$
1	0,400	34,37	9	3,961	166,8	17	16,80	63,10
2	0,671	39,73	10	4,582	158,7	18	20,72	52,54
3	0,876	47,82	11	5,074	150,6	19	25,85	42,94
4	1,251	90,62	12	5,676	145,9	20	30,32	37,89
5	1,773	154,5	13	6,282	137,1	21	38,38	30,47
6	2,173	172,5	14	7,492	121,2	22	45,29	26,21
7	3,058	178,4	15	10,10	96,62	23	53,13	22,63
8	3,572	174,2	16	13,65	75,39			

Tabelle II.

Nr.	$u$	$f(u)$	Nr.	$u$	$f(u)$	Nr.	$u$	$f(u)$
1	0,522	31,99	11	2,080	129,0	21	10,62	91,61
2	0,627	33,33	12	2,504	147,8	22	11,98	83,89
3	0,719	35,92	13	2,966	156,7	23	13,58	69,91
4	0,896	41,34	14	3,148	158,7	24	15,23	62,87
5	1,297	63,36	15	3,515	158,3	25	17,01	57,53
6	1,424	73,39	16	3,798	156,9	26	19,59	51,01
7	1,579	88,29	17	4,516	150,9	27	25,71	40,33
8	1,673	97,51	18	6,284	130,5	28	32,89	32,94
9	1,794	108,2	19	7,139	119,2	29	45,23	24,56
10	1,940	119,9	20	7,936	111,8			

Tabelle III.

Nr.	$u$	$f(u)$	Nr.	$u$	$f(u)$	Nr.	$u$	$f(u)$
1	0,457	37,51	13	2,585	196,4	25	8,634	113,8
2	0,605	41,76	14	2,770	202,3	26	9,658	104,4
3	0,796	48,03	15	3,193	194,1	27	10,82	95,30
4	1,011	59,51	16	3,405	192,4	28	12,29	85,47
5	1,197	75,14	17	3,730	187,2	29	14,29	75,68
6	1,385	103,0	18	4,005	182,0	30	16,09	68,06
7	1,514	123,7	19	4,385	175,9	31	22,33	50,81
8	1,598	129,9	20	4,791	168,1	32	24,81	46,49
9	1,618	136,0	21	5,404	157,2	33	28,61	40,73
10	1,945	170,3	22	6,655	137,2	34	34,12	34,61
11	2,088	183,1	23	7,529	126,1	35	39,43	30,47
12	2,375	193,2	24	7,782	123,1	36	46,41	26,12

Tabelle IV.

Nr.	$u$	$f(u)$	Nr.	$u$	$f(u)$	Nr.	$u$	$f(u)$
1	1,598	5,683	6	6,368	12,20	11	13,59	17,10
2	2,295	6,292	7	7,754	14,35	12	13,92	16,74
3	2,841	6,696	8	9,882	16,62	13	15,57	16,68
4	3,726	7,584	9	11,36	16,86	14	19,24	14,24
5	4,699	9,036	10	12,61	17,30			

Die in den Tabellen I, II und III gegebenen Werthe sind berechnet nach der von Kirchhoff gebildeten Formel; jedoch ist dieselbe eigentlich nur dann richtig, wenn die Aenderungen, die der Radius  $\rho$  in dem Ringe erfährt, gegen seine Grösse klein sind, der Ring also unendlich dünn ist.

Kirchhoff führt die Formel nicht für endliche Ringe aus, sondern sagt nur, die electromotorische Kraft des vom ganzen Ringe herrührenden Stromes sei gleich der Summe der electromotorischen Kräfte jedes einzelnen unendlich dünnen Ringes, wie aber diese Summenformel zur Rechnung brauchbar zu machen ist, wird nicht erwähnt. Da die magnetisirende Kraft  $u$  sich mit dem Radius des Ringes, und somit auch  $f(u)$  ändert, muss bei der Summirung die Function mit unter das Integralzeichen gesetzt werden, die Kirchhoff'sche Gleichung wird demnach, auf endliche Ringe angewandt, so zu schreiben sein:

$$E = 2nn'i \left\{ 4\pi \int f(u) \cdot \frac{dS}{\rho} + P \right\}.$$

Die folgenden Tabellen sind aus den früheren hiernach umgerechnet worden. Für die Einzelheiten der Rechnungsmethode verweise ich auf meine Dissertation. Die zu  $\dot{u}$  gehörende Magnetisirungszahl ist jetzt  $f_1(u)$ .

Tabelle I<sub>a</sub>.

$u$	$f_1(u)$	Nr.
0,6	37,647	1. 2. 3.
0,8	43,104	2. 3. 4.
1,0	61,015	3. 4. 6.
1,2	83,804	3. 4. 5.
3,0	179,405	6. 7. 8.
4,0	166,185	8. 9. 10.
6,0	141,255	12. 13. 14.
10,0	98,208	14. 15. 16.
15,0	72,934	16. 17. 18.
20,0	54,640	17. 18. 19.

Tabelle II<sub>a</sub>.

$u$	$f_1(u)$	Nr.
0,7	34,49	1. 3. 4.
0,8	37,20	2. 3. 4.
1,0	43,01	3. 4. 5.
1,5	74,87	5. 7. 9.
1,5	75,71	6. 8. 9.
2,5	147,38	10. 12. 13.
2,5	147,31	11. 12. 13.
2,8	154,56	12. 13. 14.
3,2	160,81	13. 14. 15.
4,0	158,07	14. 16. 17.
6,0	139,74	17. 18. 19.
10,0	96,95	20. 21. 23.
15,0	70,26	22. 24. 25.
20,0	51,45	24. 26. 27.

Tabelle III<sub>a</sub>.

$u$	$f_1(u)$	Nr.	$u$	$f_1(u)$	Nr.
0,6	41,59	1. 2. 3.	3,0	197,23	14. 15. 16.
1,1	65,41	4. 5. 6.	4,0	182,11	17. 18. 19.
1,5	122,28	6. 7. 8.	6,0	147,68	20. 21. 22.
2,0	175,91	10. 11. 12.	10,0	100,65	26. 27. 28.
2,5	194,45	12. 13. 14.	16,0	68,44	29. 30. 31.
2,7	201,08	13. 14. 15.			

Die in den Tabellen I<sub>a</sub>, II<sub>a</sub>, III<sub>a</sub> und IV angegebenen Werthsysteme sind in Tafel I graphisch dargestellt, indem  $f(u)$  als Function von  $u$  aufgefasst ist.

Nach der von Kirchhoff erweiterten Poisson'schen Theorie hätte bei der Gleichheit des Materials erwartet werden müssen, dass für alle drei Ringe zu demselben  $u$  auch ein gleicher Werth von  $f_1(u)$  gehöre. Die Uebereinstimmung trifft jedoch bei schwächeren Kräften nicht ein.  $f_1(u)$  fällt für den Ring *C*, der reifenförmig war, am grössten aus, für *B*, der plattenförmig war, am kleinsten, und erst bei grösser werdendem  $u$  verschwinden die Abweichungen mehr und mehr. Die grösste Abweichung zeigt der sogenannte Wendepunkt; für den Ring *A*, der in der Form und Grösse dem von Stoleto w untersucht ziemlich gleich kommt, liegt derselbe bei 180, während Stoleto w denselben bei 175 findet. Die magnetischen Momente sind für den Wendepunkt ziemlich verschieden. Für Ring *A* ist dasselbe 538,2, für *B* 514,56, für *C* 542,92. Es steht also auch hier, wie bei dem Verlaufe von  $f_1(u)$ , der Ring *A* in der Mitte, was um so weniger merkwürdig ist, als *A* auch insofern zwischen *B* und *C* steht, dass die Aenderungen des Radius  $\varrho$  bei *B* grösser und bei *C* kleiner sind, als bei *A*, die Differenz des äusseren und inneren Radius ist bei *A* 14 mm, bei *B* 39,965 mm, bei *C* 4,675 mm.

Die Erscheinung lässt sich wohl folgendermassen erklären. Bei gleicher Stromstärke ist  $u$  um so grösser, je kleiner  $\varrho$  ist. Denken wir uns nun jeden Ring in unendlich viele Elementarringe zerlegt, sodass  $\varrho_n$  in demselben als constant angesehen werden kann, es wird dann die Magnetisirung im kleinsten Ringe am grössten sein, im grössten am kleinsten, wenn die Stromstärke der magnetisirenden Kraft überall dieselbe ist. Halten wir die Vorstellung drehbarer Molecularmagnete fest, so werden im kleinsten Ringe die Mole-

cüle am meisten in die Richtung der Tangente gedreht sein, also den kleinsten Winkel mit ihr bilden. Die Molecüle des benachbarten Ringes werden einen etwas grösseren Winkel mit der Tangente bilden, die des äussersten Elementarringes den grössten. Die Molecularmagnete sind also in den einzelnen Elementarringen nicht parallel miteinander, es kommen daher Componenten gegenseitiger Abstossung zur Geltung, die die Winkel der Molecularmagnete mit den Tangenten zu verändern suchen. Jemehr Elementarringe sich in dieser Weise beeinflussen, um so grösser muss der Unterschied der in die Erscheinung tretenden und der wirklich stattgefundenen Magnetisirung sein. Es ist hiernach einleuchtend, dass der Ring *B* das kleinste magnetische Moment zeigen muss, dagegen *C*, als der aus den wenigsten Elementarringen bestehende, das grösste, was auch der Fall ist.

Ein Gesetz für die Beziehungen aufzustellen, die stattfinden zwischen den Werthen von  $f_1(u)$  für *A*, *B*, *C* und den Dimensionen derselben, scheint mir vorläufig nicht möglich, fehlt uns doch die Kenntniss der Hauptsache, nämlich wie die Dimensionen ihren Einfluss auf magnetische Erscheinungen bethätigen, ob durch Molecularkräfte oder durch magnetische Kräfte. Wahrscheinlich ist, dass die Poisson-Kirchhoff'sche Theorie insofern einer Ergänzung bedarf, als sie die Moleculeinwirkungen bei der Theorie der magnetischen Induction nicht in genügender Weise berücksichtigt.

Die Erscheinung des permanenten Magnetismus verlangt unabweislich die Annahme von mechanischen Molecularkräften, welche die gedrehten Molecüle theilweise in der abgelenkten Lage festhalten. Wären nur magnetische Kräfte zwischen ihnen thätig, so müssten sich die Molecüle, unter der Voraussetzung freier Beweglichkeit, nach dem Verschwinden der magnetisirenden Kraft stets wieder so ordnen, dass sie nach aussen keine Wirkung ausüben. Der Körper müsste also nach der Magnetisirung ebenso unmagnetisch sein, wie vorher. Ebenso verlangt die von Warburg und Auerbach eingehend untersuchte magnetische „Nachwirkung“ die Annahme von mechanischen Kräften, die umsomehr in die Erscheinung treten, je geringer die Scheidungskraft ist.

Phys. Inst. der Univ. Greifswald, April 1889.

# IX. *Calorimetrische Untersuchungen;* *von C. Dieterici.*

(Hierzu Taf. V Fig. 10.)

## I. Die Verdampfungswärme des Wassers bei 0°.

Seit Regnault's umfassenden Experimentaluntersuchungen über die Verdampfungswärme des Wassers liegen keine neueren Messungen derselben Grösse vor. Regnault ermittelte bei seinen Versuchen die Gesamtwärme des bei Temperaturen von 65° bis 183° der Celsius'schen Scala gesättigten Wasserdampfes, indem er als Einheit diejenige Wärmemenge zu Grunde legte, welche 1 g Wasser von 15° um einen Grad erwärmt. Aus der in dieser Einheit gemessenen Gesamtwärme liess sich die Verdampfungswärme bei denselben Temperaturen berechnen. Das Ergebniss seiner Versuche ist bekannt: es liess sich ausgedrückt in jenen Wärmeeinheiten die Verdampfungswärme  $r$  als Function der Temperatur  $t$ , bei welcher die Verdampfung stattfand, darstellen durch die Gleichung:

$$r = 607 - 0,708 t.$$

Die wenigen Versuche, welche Regnault bei niederen Temperaturen ausführte, wichen von dem Resultate, welches sich aus den bei den höheren Temperaturen ausgeführten Beobachtungen berechnen liess, erheblich ab; Regnault verwarf dieselben, weil sie ihm nicht so sicher erschienen wie jene, und vertraute mehr dem Ergebniss der Berechnung. So wünschenswerth es war, sichere Daten auch für niedere Temperaturen zu gewinnen, so ist doch experimentell diese Frage in der Zwischenzeit nicht in Angriff genommen.

Inzwischen ist die Theorie vorangeeilt und hat ergeben, dass der Zusammenhang, der zwischen der Verdampfungswärme einer Substanz und der Verdampfungstemperatur besteht, nicht ein so einfacher ist, wie ihn die obige Gleichung darstellt, sondern dass, wenn  $J$  das mechanische Aequivalent der Wärme,  $\vartheta$  die absolute Temperatur, bei welcher die Verdampfung stattfindet,  $p$  die Spannung des bei der Temperatur  $\vartheta$  gesättigten Dampfes und  $s$  und  $v$  die specifischen Volumina der Flüssigkeit und ihres gesättigten Dampfes be-

deutet, dieser Zusammenhang gegeben ist durch die Gleichung:

$$J \cdot r = \vartheta \cdot (v - s) \frac{dp}{d\vartheta}.$$

Die einzelnen in dieser Gleichung vorkommenden Grössen sind uns leider fast sämmtlich nicht mit der Sicherheit bekannt, dass sich daraus eine Berechnung der Verdampfungswärme und dadurch eine Vergleichung mit den Beobachtungen Regnault's ableiten liesse. Es gilt dies in erster Linie von dem specifischen Volumen der gesättigten Dämpfe ( $v$ ), dann weiter von der Spannungszunahme  $dp/d\vartheta$ , welche namentlich in niederen Temperaturen unsicher ist, und endlich auch von  $J$ , dem mechanischen Aequivalent der Wärme, welches wir wegen der uns nur unsicher bekannten Abhängigkeit der specifischen Wärme des Wassers von der Temperatur nicht mit der erforderlichen Sicherheit für die Regnault'sche Calorie angeben können.

Bei einer früheren Untersuchung hatte sich mir das Eiscalorimeter von Bunsen als ein für Wärmemessungen hervorragend sicherer Apparat erwiesen, sodass mir die Frage nahe lag, ob dasselbe nicht auch für die Untersuchung der Verdampfungswärme verschiedener Substanzen verwendbar sei.

Würde man dabei in der Weise verfahren, dass man aus einem äusseren Gefässe die Flüssigkeit in das Calorimeter hinein destilliren liesse, und würde suchen, die Condensationswärme der Dämpfe durch die Eisschmelzung zu ermitteln, so würden wesentliche Fehler den Versuch beeinträchtigen. Zunächst würde durch die das äussere Verdampfungsgefäss mit dem im Calorimeter befindlichen Condensator verbindenden Röhrenleitungen Wärme durch Leitung übermittelt werden und dadurch ein nur unsicher eliminirbarer Fehler entstehen.

Zweitens aber würden die bei höherer Temperatur entwickelten Dämpfe sich bei einer unbekannten Temperatur condensiren, man würde die Gesamtwärme der Dämpfe durch das Calorimeter erhalten und hätte aus dieser die Verdampfungswärme zu berechnen, eine Berechnung, welche namentlich beim Wasser wegen Mangels einer sicheren Kenntniss der specifischen Wärme des Wassers unsicher ist.

Dagegen konnte man sich die Frage vorlegen, ob man nicht umgekehrt verfahren kann, also bei der Temperatur des Calorimeters  $-0^{\circ}$ , die Verdampfung durch Druckerniedrigung einleiten und die zur Verdampfung nöthige Wärme messen durch den Gefrierprocess im Calorimeter. Die Vortheile, welche eine Versuchsanordnung in dem angegebenen Sinne bietet, sind einleuchtend: man hat keine Fehler, welche von einer Wärmeleitung herrühren, zu befürchten, und zweitens bestimmt man die Verdampfungswärme der Flüssigkeit direct und nicht durch den Umweg der Gesamtwärme. Die einzige Frage, welche sich der Ausführung des bezeichneten Planes entgegenstellte, war die, ob das Eiscalorimeter ebenso sicher functionirt, wenn man den Gefrierprocess beobachtet, wie bei Beobachtung des Schmelzprocesses in demselben. In der Construction des Apparates liegt offenbar kein Grund vor, welcher einer Verwendung des Apparates in umgekehrter Weise, wie bei den bisherigen Versuchen entgegenstünde. Und in der That hat sich die Vermuthung, dass sich der Gefrierprocess im Calorimeter ebenso sicher und regelmässig vollziehe, wie der Schmelzprocess, vollauf bestätigt, wie dies die im Folgenden zu beschreibenden Versuche beweisen.<sup>1)</sup>

2. In Bezug auf das Eiscalorimeter und seine Behandlungsweise verweise ich auf meine frühere Mittheilung.<sup>2)</sup> Es sei hier nur kurz bemerkt, dass die Schuller-Wartha'sche Methode angewendet wurde, die Veränderungen des Eismantels im Calorimeter zu bestimmen durch das Gewicht des von der Saugspitze eingesogenen, resp. aus ihr austretenden Quecksilbers. Wie schon früher beschrieben, hängt der Zustand des Calorimeters, wenn jede äussere Zufuhr von Wärme durch Eisumhüllungen abgeschnitten ist, nur noch ab von dem Druck, unter welchem das Eis steht. Führt man die Saugröhre nach ihrem Austritt aus den Eisumhüllungen soweit hinab, dass das Niveau des Quecksilbers im Calorimeter

1) Hr. Chappuis hat kürzlich (*Ann. de chim. et de phys.* 15. p. 498. 1888) das Eiscalorimeter in gleicher Weise zur Ermittlung der Verdampfungswärmen einiger bei Temperaturen unter  $0^{\circ}$  siedenden Flüssigkeiten ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  etc.) benutzt. Die im Folgenden mitgetheilten Versuche sind im Winter 1887–1888 ausgeführt worden.

2) C. Dieterici, *Wied. Ann.* 23. p. 417. 1888.



und das der an die Saugspitze angesetzten Quecksilbernäpfe dasselbe ist, so tritt weder ein dauerndes Gefrieren, noch Schmelzen im Calorimeter ein.

Die einzige Verfeinerung, welche ich gegenüber den früheren Versuchen noch neuerdings angebracht habe, war die, dass ich das Calorimeter sammt den Eisumhüllungen in ein eigens zu diesen Versuchen gebautes, doppelwandiges Eisspind einsetzte. Dadurch waren zwei wesentliche Vortheile erreicht: es unterlag der äussere Theil der Saugröhre nicht den Schwankungen der Zimmertemperatur, sondern auch dieser Theil war auf constanter Nulltemperatur erhalten, und zweitens war man nicht gezwungen, das Calorimeter täglich behufs Erneuerung der Eisumhüllungen zu öffnen. Durch alle diese Vorsichtsmaassregeln war denn auch der Zustand des Calorimeters völlig constant gemacht: selbst wenn man mehrere Stunden hindurch das Calorimeter sich selbst überliess, konnte kaum durch Wägung ermittelt werden, dass in dieser Zeit eine Veränderung des Eismantels durch spontanes Gefrieren oder Schmelzen vor sich gegangen war.

Den Verdampfungsprocess suchte ich anfänglich in der Weise einzuleiten, dass ich in eine Glasröhre von mittlerem Durchmesser, etwa 6—8 mm, welche am einen Ende zu einer kleinen Kugel aufgeblasen war, eine willkürliche Menge Wassers brachte, dieses Wasser gefrieren liess und die Röhre dann gut luftdicht mit einer weiteren Röhrenleitung verband, welche am anderen Ende in einer grösseren Glaskugel endete. Während das Wasser gefroren war, wurde die ganze Röhrenleitung vollkommen luftleer gemacht und dann zugeschmolzen. Man liess dann das Eis am einen Ende aufthauen und setzte die Röhrenleitung in das Calorimeter ein, sodass das mit Wasser beschickte Röhrenende im Calorimeter sich befand, während die das andere Ende bildende grössere Glaskugel ausserhalb der Eisumhüllungen in eine Kältemischung gesetzt wurde. Das innere Gefäss des Calorimeters war bei diesen Versuchen mit Petroleum gefüllt. Man konnte erwarten, dass in dem luftleeren Röhrensystem eine Destillation des Wassers nach dem Orte niedrigster Temperatur — der äusseren Glaskugel — hin stattfinden würde. Es zeigte sich jedoch, dass diese Destillation eine

so langsame war, dass man auch nach etwa sechs Stunden nur unsicher bestimmbare Wassermengen erhielt. Auch eine Sprengel-Luftpumpe einfachster Construction, welche durch fallendes Quecksilber ein Vacuum herstellte und die gebildeten Dämpfe continuirlich fortschaffen sollte, erwies sich als zu langsam wirkend.

Bei Anwendung einer Töpler-Hagen'schen Luftpumpe statt der Sprengel'schen zeigte es sich, dass in dem Momente, wo die Pumpe geöffnet wurde, eine schnelle Verdampfung in das neu entstehende Vacuum hinein stattfand, und infolge der schnellen Wärmeentziehung das noch restirende Wasser gefror. Man führte also den bekannten Vorlesungsversuch aus, durch schnelle Verdampfung Wasser zum Gefrieren zu bringen. Auf das Resultat würde das Gefrieren keinen Einfluss ausüben, denn diejenige Wärmemenge, welche das restirende Wasser beim Gefrieren an das Calorimeter abgab, musste man bei der weiteren Verdampfung des Eises wieder gewinnen. Indessen verdampft Eis erheblich langsamer, und, um die Versuchsdauer, die ohnehin schon mehrere Stunden betrug, nicht unnöthig zu erhöhen, wurde folgendes Verfahren eingeschlagen. Zunächst wurde, um eine schnelle Wärmevertheilung im Calorimeter zu erzielen, das Petroleum im inneren Gefässe desselben durch Quecksilber ersetzt. In dieses wurde ein am einen Ende zu einer kleinen Glaskugel aufgeblasenes und mit einer abgewogenen Menge Wassers beschicktes Glasrohr eingeführt, sodass es bis in den untersten Theil des inneren Calorimetergefässes hineinragte. Ueber das andere Ende des Glasrohres wurde ein Luftpumpenschlauch luftdicht übergeschoben und durch die das Calorimeter umgebenden Eisumhüllungen herausgeleitet. Das andere Ende war über das eine Ende einer horizontal liegenden, mit Schwefelsäure gefüllten Glasröhre übergeschoben, ein zweiter Luftpumpenschlauch vermittelte die Verbindung dieser Schwefelsäureröhre mit der Töpler-Hagen'schen Quecksilberluftpumpe. Ein Quetschhahn, welcher über den zweiten Schlauch geschoben war, gestattete, das in der Pumpe gebildete Vacuum allmählich mit dem Verdampfungsraume in Verbindung zu setzen, ein Vorgang, welcher nach der Geschwindigkeit, mit welcher die Luftblasen durch die

Schwefelsäureröhre hindurchgingen, regulirt werden konnte. Ein am ersten Schlauch seitlich angebrachtes Manometer gestattete, den Druck im Verdampfungsraume zu beobachten. Dieser Druck war kurz nach Verbindung des Vacuums der Pumpe mit dem Verdampfungsraume etwa 3 mm Hg.

Zu bemerken ist noch, dass das benutzte Wasser das käufliche destillirte Wasser war, es war nicht einer nochmaligen Destillation unterworfen. In der folgenden Tabelle sind die Daten der auf die angegebene Weise angestellten Versuche enthalten; die erste Spalte derselben gibt das Gewicht des Wassers an, mit welchem das Verdampfungsröhrchen beschickt worden war, und welches beim Versuche verdampft wurde, die zweite zeigt die Quecksilbermenge, welche bei diesem Process aus der Saugspitze in den angegebenen Zeiten ausgestossen wurde; aus den Zeiten ist zugleich die Versuchsdauer und die Geschwindigkeit der Verdampfung erkennbar. Vor und nach einem jeden Versuche wurde, während keine Verdampfung stattfand, beobachtet, wieviel Quecksilber im Laufe einer Stunde durch die geringe spontane Veränderung des Eismantels von der Saugspitze eingesogen, resp. ausgestossen wurde. Die aus diesen Beobachtungen sich ergebende Correction für die Versuchsdauer ist als „Calorimetercorrection“ in der dritten Spalte aufgeführt. Den beobachteten Quecksilbermengen entsprechen dann die in der vierten Spalte angegebenen Wärmemengen. Diese sind gemessen in mittleren Calorien, also in dem hundertsten Theile derjenigen Wärmemenge, welche ein Gramm Wasser von  $0^{\circ}$  auf  $100^{\circ}$  erwärmt, und zwar liegt der Berechnung der Mittelwerth der Beobachtungen von Bunsen, Schuller und Wartha und Velten zu Grunde, dass einer mittleren Calorie 15,44 mg Hg entsprechen. Aus den Zahlen der ersten und vierten Spalte ergeben sich die der fünften, welche die Verdampfungswärme für 1 g Wasser, gemessen in der soeben definirten Einheit, angeben.

Dass sämmtliches in dem Verdampfungsröhrchen enthaltene Wasser während des Versuches verdampft war, bewies die Beobachtung der Constanz des Calorimeters nach dem Versuch; denn wenn noch eine Spur von Flüssigkeit im Verdampfungsrohre zurückgeblieben wäre, so hätte diese in

der Stunde nach dem Versuch, während welcher die Luftpumpe noch in Thätigkeit gehalten wurde, verdampfen müssen. Einen zweiten Beweis hierfür lieferte auch die Constanz der Gewichte der leeren Verdampfungsröhren vor und nach den Versuchen. Die Wägungen sind mit von der Normalaichungscommission zu Berlin controlirten Gewichten ausgeführt und auf den luftleeren Raum reducirt.

Tabelle I.

Gewicht des Wassers	Ausgestossene Quecksilbermengen	Calori- meter- correction	Wärmemenge in mittleren Calorien	Ver- dampfungs- wärme für 1 g Wasser
0,293 87 g	1 Stunde: 2715,4 mg	+1,7 mg	175,98	598,84
0,354 235 "	<div> <div>1 " 1404,0 "</div> <div>1 " 1872,0 "</div> <div>Summa: 3276,0 mg</div> </div>	-1,2 "	212,05	598,60
0,318 234 "	<div> <div>1 Stunde: 2595,0 "</div> <div>1 " 353,9 "</div> <div>Summa: 2948,9 mg</div> </div>	-8,8 "	189,77	596,33
0,197 536 "	<div> <div>1 Stunde: 1539,4 "</div> <div>1 " 282,1 "</div> <div>Summa: 1821,5 mg</div> </div>	-5,2 "	117,636	595,52
0,472 07 "	<div> <div>1 Stunde: 3425,1 "</div> <div>1 " 907,5 "</div> <div>1 " 3,9 "</div> <div>Summa: 4336,5 mg</div> </div>	+4,8 "	281,172	595,61
0,521 888 "	<div> <div>1 Stunde: 1482,2 "</div> <div>1 " 3006,9 "</div> <div>1 " 316,0 "</div> <div>Summa: 4805,1 mg</div> </div>	+6,0 "	311,60	597,05
0,383 906 "	<div> <div>1 Stunde: 1105,4 "</div> <div>1 " 2430,7 "</div> <div>Summa: 3536,1 mg</div> </div>	+6,4 "	229,437	597,50

Mittel:  $r = 567,06$ 

3. Gegen die im Vorstehenden mitgetheilten Versuche konnte man noch Bedenken haben. Da nämlich der Druck im Verdampfungsraume (ca. 3 mm Hg) geringer war als der Druck der bei 0° gesättigten Wasserdämpfe (4,5 mm), so konnte das Wasser Dämpfe bilden bei einer Temperatur, bei welcher die Spannung der gebildeten Dämpfe 3 mm betrug, also bei einer Temperatur unter Null. Dies würde nicht von Einfluss auf das Resultat sein, wenn die Dämpfe auf ihrem

Wege durch das Glasröhrchen bis zum Austritt aus dem Calorimeter ihre Temperaturerniedrigung vollständig an dasselbe abgegeben hätten. Dass dies letztere sicher der Fall war, dafür hatte man aber keinerlei Gewähr, wenn auch einmal die gute Wärmeleitung in dem mit Quecksilber gefüllten inneren Calorimetergefässe eine wesentliche Temperaturdifferenz zwischen dem verdampfenden Wasser und dem Eise des Calorimeters nicht zu Stande kommen liess, andererseits, wenn die Dämpfe noch mit einer Temperaturerniedrigung aus dem Calorimeter entwichen, die Geschwindigkeit des Fortschaffens der Dämpfe auf das Resultat von Einfluss sein musste. Wie man aus den stündlich ausgestossenen Quecksilbermengen in Tab. I erkennt, wurde diese Geschwindigkeit erheblich variirt, und man erhielt doch das gleiche Resultat. Trotzdem hielt ich es nicht für überflüssig, jene Bedenken bei einer etwas anderen Versuchsanordnung zu beseitigen.

Das Verdampfungsröhrchen wurde, um den Wärmeausgleich im Calorimeter noch mehr zu begünstigen, aus Platin in der Form wie die bis dahin benutzten Glasröhrchen hergestellt; über das obere Ende ein Schlauch gut dicht übergeschoben, aus den Eisumhüllungen herausgeleitet und an seinem anderen Ende mit einer Glaskugel I (s. Fig. 10) verbunden; von dieser führte eine angeblasene Glasröhre zu einer zweiten Glaskugel, in deren Inneres das verbindende Glasrohr hineingezogen war; ein an diese zweite Glaskugel angeblasenes Rohr stellte die Verbindung mit der Pumpe her. Füllte man beide Glaskugeln mit Schwefelsäure und setzte nun die Pumpe in Thätigkeit, so konnte der Druck im Verdampfungsraume nur soweit erniedrigt werden, als der Höhendifferenz zwischen der Schwefelsäureoberfläche in der Glaskugel II und dem unteren Ende des in ihrem Innern endenden Glasröhrchens entsprach. Diese Höhendifferenz betrug 30 mm, ihr entspricht 4 mm Hg. Hatte man also in der Pumpe ein vollkommenes Vacuum hergestellt, so blieb im Verdampfungsraume stets noch Luft von 4 mm Quecksilberdruck. Die Spannung der gesättigten Wasserdämpfe bei 0° beträgt nach Regnault und Magnus 4,5 mm; es konnten sich demnach Dämpfe entwickeln, diese wurden von der in der Glaskugel I enthaltenen Schwefelsäure absorbirt. Da es

sich zeigte, dass die in dieser Weise ausgeführten Versuche zu gleichen Resultaten wie die vorher mitgetheilten führten, wurde auch so verfahren, dass, nachdem in der Pumpe ein vollkommenes Vacuum hergestellt war, die Glaskugel II auf einen Moment so weit gedreht wurde, dass die untere Mündung des Glasrohres in ihrem Inneren oberhalb des Spiegels der Schwefelsäure endete. In diesem Momente konnte die im Verdampfungsraume noch enthaltene Luft in das Vacuum der Pumpe sich verbreiten, es wurde dann die Glaskugel sofort wieder zurückgedreht, sodass der Verdampfungsraum durch die Schwefelsäure abgeschlossen war, und nun überliess man den Apparat sich selbst. Schliesslich wurde noch die Grösse der absorbirenden Schwefelsäureoberfläche verändert, indem statt des Gefässes I, in welchem die Schwefelsäure etwa 20 qcm Oberfläche darbot, ein anderes eingesetzt wurde, in welchem die absorbirende Oberfläche fünfmal so gross war. Die Daten der so mit dem Platingefäss ausgeführten Versuche sind in der folgenden Tab. II zusammengestellt. Die Anordnung derselben ist dieselbe wie in der ersten.

Tabelle II.

Gewicht des Wassers	Ausgestossene Quecksilbermengen	Calori- meter- correction	Wärme in mittleren Calorien	Ver- dampfungs- wärme für 1 g Wasser
0,430 854 g	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ Stunde: } 3610,8 \text{ mg} \\ \frac{1}{2} \text{ " } 362,0 \text{ "} \\ \text{Summa: } 3972,8 \text{ mg} \end{array} \right.$	+0,6 mg	257,345	597,29
0,319 65 "	1 " 2947,0 "	+0,4 "	190,894	597,19
0,296 66 "	1 " 2729,6 "	+0,3 "	176,807	595,99
0,290 068 "	1 " 2673,2 "	+0,5 "	173,167	596,99
0,398 396 "	1 " 3670,3 "	+0,5 "	237,746	596,76
0,378 062 "	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} \text{ " } 786,3 \text{ "} \\ \frac{1}{4} \text{ " } 2326,4 \text{ "} \\ \frac{1}{4} \text{ " } 364,8 \text{ "} \\ \text{Summa: } 3477,5 \text{ mg} \end{array} \right.$	0,0 "	225,227	595,74
0,369 651 "	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ Stunde: } 2875,3 \text{ "} \\ \frac{1}{2} \text{ " } 529,0 \text{ "} \\ \text{Summa: } 3404,3 \text{ mg} \end{array} \right.$	+0,2 "	220,499	596,51
0,344 48 "	1 Stunde: 3175,8 "	-0,2 "	205,674	597,06
Mittel: $r = 596,69$				

Die in dieser Tabelle mitgetheilten Versuche zeigen eine ungleich grössere Uebereinstimmung als die in Tabelle I an-

geführt; der Grund dafür ist einerseits der, dass es inzwischen gelungen war, das Calorimeter zur vollkommenen Constanz zu bringen, andererseits ist auch die Einführung des Platinröhrchens von günstiger Wirkung, weil dasselbe einen schnellen Wärmeausgleich im Calorimeter vermittelt und dadurch im Verlaufe des Verdampfens ein Gefrieren des noch vorhandenen Wassers, wodurch die Versuchsdauer erhöht wurde, verhindert. Die Resultate von Versuchen mit Glasröhrchen als Verdampfungsgefässen, welche im übrigen ebenso ausgeführt waren, wie die der Tabelle II, enthält die folgende Tabelle III.

Tabelle III.

Gewicht des Wassers	Ausgestossene Quecksilbermenge	Calori- meter- correction	Wärme in mittleren Calorien	Ver- dampfungs- wärme für 1 g Wasser
0,416 601 g	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ Stunde: } 2940,1 \text{ mg} \\ \frac{1}{2} \text{ " } \quad 896,1 \text{ " } \\ \text{Summa: } 3836,2 \text{ mg} \end{array} \right.$	+ 1,1 mg	248,53	596,57
0,371 625 "	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ Stunde: } 2249,7 \text{ " } \\ \frac{1}{2} \text{ " } \quad 1173,1 \text{ " } \\ \text{Summa: } 3422,8 \text{ mg} \end{array} \right.$	+ 0,6 "	221,723	596,63
0,422 556 "	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ Stunde: } 2483,0 \text{ " } \\ \frac{1}{2} \text{ " } \quad 1393,9 \text{ " } \\ \text{Summa: } 3876,9 \text{ mg} \end{array} \right.$	+ 11,4 " <sup>1)</sup>	251,833	595,98

Als ich im Winter 1888/89 die Versuche wieder aufnahm, um die in der rächsten Mittheilung enthaltenen Versuche auszuführen, wünschte ich vollkommene Sicherheit zu erlangen über die Frage, ob, wenn man plötzlich das mit Wasser beschickte Verdampfungsröhrchen mit einem möglichst vollkommenen Vacuum in Verbindung setzt und durch schnelle Absorption den gebildeten Wasserdampf fortnimmt, derselbe Werth für die Verdampfungswärme erhalten wird; oder mit anderen Worten: ob auch bei möglichst schneller Verdampfung die unmittelbar über dem Wasser sich bildende Dampfschicht aus gesättigtem Dampf besteht.

1) Die Correction bei diesem Versuch ist deshalb so gross, weil im Laufe der Versuche der Eismantel im Calorimeter sehr dick geworden war und an einzelnen Stellen schon die äussere Glaswand berührte; durch den Druck gegen die Wandung tritt dann ein Schmelzen ein.



Zu dem Zweck wurde das Platinröhrchen an ein Glasrohr von 8 mm lichter Weite angeblasen, welches mit einem Hahn mit weiter Durchbohrung versehen, und am anderen Ende mit einem Schliff versehen war; an diesen war sofort nach dem Austritt aus den Eisumhüllungen ein Gefäß, trockenes, frisches Phosphorsäureanhydrid enthaltend, angesetzt; mit welchem dann die Pumpe luftdicht verbunden war. Nachdem das Platinröhrchen mit einer gewogenen Menge Wassers versehen, in das Calorimeter eingesetzt und durch die Röhrenleitung mit dem Phosphorsäuregefäß und der Pumpe verbunden war, wurde bis auf etwa 10 mm Hg Druck schnell evacuirt und der Hahn geschlossen. Nachdem dann die Constanz des Calorimeters beobachtet und inzwischen die Pumpe mit der äusseren Röhrenleitung völlig evacuirt war, wurde plötzlich durch Oeffnen des Hahnes die Verdampfung eingeleitet, während die Pumpe fortdauernd weiter arbeitete. Zwei in dieser Weise ausgeführte Versuche ergaben folgende Daten:

Tabelle IV.

Gewicht des Wassers	Ausgestossene Quecksilbermenge	Calori- meter- correction	Wärme in mittleren Calorien	Ver- dampfungs- wärme für 1 g Wasser
0,49827 g	$\frac{1}{2}$ Stunde: 1391,4 mg $\frac{1}{2}$ " 3061,0 " $\frac{1}{2}$ " 141,0 " Summa: 4593,4 mg	0 mg	297,5	597,07
0,46343 "	1 Stunde: 4269,4 mg	+0,2 mg	276,52	596,68

Fasst man sämtliche Versuche mit Glasgefässen, die der Tabelle I und II, zusammen, so erhält man die Verdampfungswärme des Wassers bei 0° gemessen in mittleren Calorien:

$$r = 596,86$$

mit einem wahrscheinlichen Fehler des Mittels von  $\pm 0,35$ . Die Versuche mit dem Platingefässe ergeben:

$$r = 596,73$$

mit einem wahrscheinlichen Fehler des Mittels von  $\pm 0,13$ .

Als Gesamtmittel ergibt sich also  $r = 596,80$ .

Eine Correction ist diesem Resultate nicht hinzuzufügen; eine solche könnte nur davon herrühren, dass vor



dem Versuche in dem Verdampfungsröhrchen ausser dem Wasser noch Luft enthalten ist, diese wird während des Pumpens adiabatisch abgekühlt, und die dadurch hervorbrachte Wärmeentziehung wird mit gemessen. Indessen war einmal das Quantum der dieser Abkühlung unterworfenen Luft nur sehr klein (2—3 ccm), dann aber wurde ein Theil der beschriebenen Versuche auch so ausgeführt, dass die im Verdampfungsröhrchen enthaltene Luft schon vor dem Versuch bis auf etwa 10 mm Hg Druck verdünnt war, und trotzdem konnte keine Verschiedenheit des Resultates constatirt werden.

4. Die nächste Frage, welche man sich vorlegen muss, ist die, ob der gefundene Werth für die Verdampfungswärme des Wassers wirklich der Temperatur  $0^{\circ}$  entspricht oder nicht vielmehr einer tieferen Temperatur zukommt. Dass die Temperatur des verdampfenden Wassers eine etwas niedrigere gewesen sein muss, als diejenige des umgebenden Eises, folgt einfach aus dem Umstande, dass ein Wärmestrom zwischen dem letzteren und dem ersteren statt hat. Indessen ist dieser Wärmestrom, wie aus der langen Dauer der Versuche hervorgeht, ein ausserordentlich langsamer, also die Differenz zwischen dem verdampfenden Wasser und der Calorimetertemperatur nur eine sehr geringe gewesen. Bei den meisten der in der Tabelle II enthaltenen Versuche war noch Luft im Verdampfungsraume zurückgeblieben von 4 mm Quecksilberdruck; es konnte daher die Verdampfungstemperatur nie niedriger werden, als diesem Drucke als Sättigungsdruck entspricht, d. h. nie niedriger als  $-1,5^{\circ}$ ; diese Temperaturerniedrigung konnte aber nicht bestehen, weil der Wärmeausgleich im Calorimeter durch die Quecksilberfüllung zu sehr begünstigt war. Wenn überhaupt eine merkliche Temperaturdifferenz zwischen dem verdampfenden Wasser und dem umgebenden Eise bestanden hätte, so hätte sich dies in den Resultaten zeigen müssen: bei den mit Glasgefässen ausgeführten Versuchen musste wegen der schlechteren Wärmeleitungsfähigkeit des Glases die Temperaturdifferenz grösser sein, als bei den mit dem Platinröhrchen ausgeführten, man musste also bei den ersteren einen grösseren Werth für die Verdampfungswärme erwarten, als bei den letzteren. Eine

solche Differenz ist nicht erkennbar. Weiter musste es sich ergeben, dass die Geschwindigkeit des Verdampfens von Einfluss auf das Resultat war; die Versuche, bei denen die Verdampfung schnell erfolgte, hätten ein Resultat ergeben müssen, welches von demjenigen der länger dauernden Versuche merklich abwich. Auch ein solcher Einfluss ist bei den mitgetheilten Versuchen nicht nachweisbar; ja auch die zuletzt mitgetheilten Versuche der Tabelle IV, bei denen absichtlich die Verdampfung so schnell wie möglich ausgeführt wurde, coincidiren völlig mit denjenigen der übrigen Tabellen.

Alle diese Ueberlegungen zeigen, dass die Verdampfungs-temperatur nicht wesentlich von der Temperatur  $0^{\circ}$  abwich, und rechtfertigen es, wenn wir den gefundenen Werth der Verdampfungswärme des Wassers als den der Temperatur  $0^{\circ}$  entsprechenden ansehen.

Der Werth, den die Versuche ergeben haben,  $r_0 = 596,8$ , weicht nicht unbeträchtlich von demjenigen ab, den die Beobachtungen Regnault's berechnen liessen,  $r_0 = 606,7$ . Indessen ist auf diese Abweichung kein Gewicht zu legen; denn, wie schon eingangs erwähnt, ist der Regnault'sche Werth für  $0^{\circ}$  nur das Resultat einer Berechnung, welche die zwischen  $63^{\circ}$  und  $185^{\circ}$  ausgeführten Beobachtungen zur Grundlage hat. Wie unsicher diese Extrapolation ist, geht daraus hervor, dass Hrn. Winkelmann's<sup>1)</sup> Berechnung der Regnault'schen Beobachtungen einen durchaus anderen Werth, nämlich  $r_0 = 589,5$  ergibt. Aber abgesehen von dieser Unsicherheit der Berechnung ist noch ein anderer Umstand zu berücksichtigen; die Verschiedenheit der zu Grunde gelegten Wärmeeinheiten. Die Regnault'sche Calorie ist diejenige, welche ein Gramm Wasser von  $15^{\circ}$  um einen Grad erwärmt, während meinen Messungen die mittlere Calorie als Einheit dient. Wenn es wahr ist, worauf die Rowland'schen Beobachtungen führen, dass die specifische Wärme des Wassers bei  $15^{\circ}$  um etwa 1,5 Proc. kleiner ist als die mittlere, so folgt, dass die Regnault'sche Calorie um etwa 1,5 bis 1,6 Proc. kleiner ist als die mittlere, und daraus folgt

1) Winkelmann, Wied. Ann. 9. p. 231. 1880.

dann weiter, dass das Regnault'sche Resultat um denselben Betrag grösser erscheinen muss als dasjenige, dem die mittlere Calorie als Einheit zu Grunde liegt. Dadurch würden meine Beobachtungen zur vollkommenen Uebereinstimmung mit dem Regnault'schen Ergebniss kommen; indessen ist die Basis dieser Vergleichung, nämlich das Verhältniss der mittleren Calorie zur Regnault'schen, zunächst noch nicht sicher genug bekannt.

In der neuesten Auflage seines Lehrbuches führt Hr. Wüllner<sup>1)</sup> einen Kreisprocess an, aus welchem er, basirend auf den Beobachtungen Regnault's über die Verdampfungswärme des Wassers bei  $100^{\circ}$  und der specifischen Wärme der gesättigten Dämpfe bei constantem Druck, folgert, dass bei  $0^{\circ}$  die Verdampfungswärme des Wassers 588,98 sein müsse. Dieser Berechnung liegen mehrere nicht sicher erwiesene Annahmen zu Grunde, vor allen diejenige, dass für die gesättigten Dämpfe das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz gültig sei.

Da ich über diesen Gegenstand in der nächsten Mittheilung neue Beobachtungen beibringen werde, will ich hier die Abweichung der Wüllner'schen Berechnung von dem Ergebniss der Beobachtung unberücksichtigt lassen.

5. Ich hatte den Wunsch, das für die Verdampfungswärme des Wassers bei  $0^{\circ}$  gefundene Resultat zu bestätigen durch eine directe Messung der Verdampfungswärme des Eises bei derselben Temperatur. Die Versuche wurden in derselben Weise wie die beschriebenen ausgeführt, indem man nur die im Verdampfungsröhrchen abgewogene Wassermenge vor dem Versuch gefrieren liess und dann wie oben verfuhr. Die Versuche zeigten grosse Abweichungen unter sich und ergaben nicht die Verdampfungswärme des Eises gleich der Summe der Schmelzwärme und der Verdampfungswärme des Wassers bei derselben Temperatur. Der Grund der sehr beträchtlichen Abweichung ist der, dass das Wasser, trotzdem es lange Zeit hindurch — bis zu zwei Stunden — von einer kräftigen Kältemischung umgeben war, nicht vollkommen gefror.

1) Wüllner, Lehrbuch der Physik. 3. p. 719 u. 720.

Dass diese Erklärung die richtige ist, dafür sprach das Aussehen des erstarrten Wassers; man erhielt nämlich nicht krystallklares, durchsichtiges Eis, sondern dasselbe war milchig und undurchsichtig, ein Beweis, dass im Momente des Erstarrens Flüssigkeitstheilchen eingeschlossen wurden, welche, da sie von dem umgebenden Eise fest umschlossen waren, unter hohem Druck standen und auch durch langdauernde weitere Wärmeentziehung nicht zum Gefrieren gebracht werden konnten. Leider gestattete es die eintretende warme Witterung und anderweitige Thätigkeit nicht, die Versuche länger auszudehnen und durch eine andere Anordnung derselben die bezeichnete Fehlerquelle zu beseitigen.

Berlin, Physik. Inst. der Univ.

#### X. Ueber das galvanische Leitungsvermögen des starren Quecksilbers; von L. Grunmach.

Gegen meine vor kurzem veröffentlichten Messungen zur Bestimmung des Temperaturcoefficienten der Widerstandsabnahme des starren Quecksilbers<sup>1)</sup> hat Hr. C. L. Weber<sup>2)</sup> in einem der letzten Hefte dieser Annalen einige Einwendungen gemacht, welche mich zu einer Erwiderung veranlassen. Was zunächst den Begriff des Temperaturcoefficienten betrifft, so habe ich denselben, ohne irgend welche Voraussetzung über die Constanz oder Inconstanz desselben zu machen, definirt als den Quotienten  $\partial W / \partial T / W_0$ , wo  $\partial W / \partial T$  die mittlere, in dem betreffenden Temperaturintervall beobachtete Widerstandszunahme pro 1° C., und  $W_0$  den bei der Normaltemperatur 0° C. beobachteten Widerstand bedeutet.<sup>3)</sup> Hr. Weber kann sich mit dieser Art der Berechnung des Temperaturcoefficienten beim festen Quecksilber nicht ein-

1) L. Grunmach, Wied. Ann. 35. p. 764. 1888.

2) Carl Ludwig Weber, Wied. Ann. 36. p. 587. 1889.

3) L. Grunmach, l. c. p. 771. Man könnte auch, wenn nur genügend zahlreiche und sichere Widerstands-, resp. Temperaturmessungen vorliegen, für  $\partial T$  0,1° C. oder 0,01° C. setzen; für die physikalische Praxis genügt es aber vollkommen, die Widerstandsänderung pro 1° C. zu Grunde zu legen.

verstanden erklären, sondern hält sie für unzulässig, weil zu derselben eine am flüssigen Quecksilber beobachtete Grösse herbeigezogen würde; letzteres fände nicht statt bei der von ihm benutzten Formel  $\alpha = (W - w)/(wT - Wt)$ . In dieser Formel kommt nun allerdings  $W_0$  nicht explicit vor, sie ist indessen — was Hr. Weber wohl übersieht — abgeleitet aus den beiden Gleichungen  $W = W_0(1 + \alpha T)$  und  $w = W_0(1 + \alpha t)$ , in denen  $W_0$  wieder den Widerstand des flüssigen Quecksilbers bei  $0^\circ \text{C.}$  bedeutet, und  $\alpha$ , dessen Werth und Abhängigkeit von der Temperatur erst aus den Versuchen bestimmt werden soll, von vornherein als constant vorausgesetzt wird. Meine Definition ist von jeder Voraussetzung frei, und ihre Wahl gerade für Untersuchungen vorliegender Art besonders zweckmässig. Denn direct aus den Beobachtungen wird die Widerstandsänderung pro  $1^\circ \text{C.}$  abgeleitet und bezogen auf den constanten Widerstand bei der Normaltemperatur  $0^\circ \text{C.}$  Eine analoge Definition ist auch in der Metrologie für den Temperaturcoefficienten der Wärmeausdehnung eines Maassstabes gebräuchlich, indem die Längenänderung des Maassstabes pro  $1^\circ \text{C.}$  (in einem bestimmten Temperaturintervall) bezogen wird auf die Länge des Stabes bei der Normaltemperatur  $0^\circ \text{C.}$  Ich kann daher die Begründung des von Hrn. Weber gegen meine Berechnung des Temperaturcoefficienten erhobenen Einwandes nicht anerkennen, sondern werde meine Definition, welche, wie früher erwähnt,<sup>1)</sup> Hr. Werner von Siemens<sup>2)</sup> bereits bei seinen Widerstandsmessungen am flüssigen Zinn angewandt hat, als eine durchaus präzise und praktische auch bei Mittheilung meiner Untersuchungen über den galvanischen Leitungswiderstand der Legierungen beibehalten.

Aus der einen von mir in extenso mitgetheilten Messungsreihe berechnet Hr. Weber nach der von ihm benutzten Formel für den Temperaturcoefficienten des starren Quecksilbers Werthe, welche mit den im Schlussresultat angegebenen nicht ganz übereinstimmen. Die mitgetheilte Reihe ist die erste, aber keineswegs die beste der vorhandenen Beobachtungsreihen; sie ist gerade als die erste mitgetheilt nur

1) L. Grunmach, l. c. p. 771.

2) Werner Siemens, Ges. Abh. p. 258.

als Beispiel für die Versuchsanordnung und die Anzahl der Einzelbeobachtungen. Bei der Bildung der Hauptmittelcurve wurde ihr aber, da die tieferen Temperaturen nicht genügend lange constant geblieben, und die Erstarrung trotz grosser Sorgfalt wohl nicht genügend allmählich erfolgt war, in Rücksicht auf ihre Abweichungen von den beiden anderen Reihen bei aufsteigender Temperatur und den zahlreichen Controlreihen bei absteigender Temperatur nur das Gewicht  $\frac{1}{2}$  zuerkannt. Die anderen Reihen, von deren Mittheilung bei der Fülle des vorhandenen Materials in meiner ersten Abhandlung nur wegen Raumersparniss abgesehen worden ist, und die ich auf Wunsch der Redaction auch jetzt aus demselben Grunde von der Veröffentlichung zurückgezogen habe, liefern in durchaus befriedigender Uebereinstimmung für den Temperaturcoefficienten des starren Quecksilbers innerhalb der Temperaturintervalle:

—90° bis	—80° bis	—70° bis	—60° bis	—50° bis
—80° C.,	—70° C.,	—60° C.,	—50° C.,	—40° C.
die Werthe: 0,03,	0,06,	0,0014,	0,0017,	0,0028.

Hr. Weber hat seine Messungen nur innerhalb enger Temperaturgrenzen, nämlich bis zu 15° C. unterhalb der Erstarrungstemperatur des Quecksilbers, angestellt und zur Berechnung seines Temperaturcoefficienten für starres Quecksilber Temperaturen benutzt, in deren Nähe bereits eine allmähliche Einleitung des Schmelzprocesses stattfindet. Auf diese Weise erklärt sich vielleicht der von ihm gefundene grosse Werth 0,00433, welcher wohl mit dem von mir für Temperaturen in der Nähe von —45° C., nicht aber mit den aus den tieferen Temperaturen abgeleiteten Werthen ohne weiteres vergleichbar ist.

Was die plötzliche Widerstandsänderung beim Erstarren des Quecksilbers betrifft, deren Betrag aus den Versuchen des Hrn. Weber und der Herren Cailletet und Bouty sich erheblich grösser ergibt, als aus den meinigen, so nimmt Hr. Weber zur Erklärung dieser Differenz an, dass ich den Widerstand infolge der in dem erstarrenden Quecksilber leicht auftretenden Risse möglicherweise zu gross gefunden habe. Der Schwierigkeit, bei Anwendung langer Röhren diese Risse zu vermeiden, bin ich mir wohl bewusst, und ich

muss zugeben, dass die Möglichkeit des Auftretens solcher Risse und Sprünge bei den von mir angewandten, mehrfach gewundenen Siemens'schen Normalröhren, deren Widerstand 0,5 bis 1 Ohm betrug, grösser war, als bei den von Hrn. Weber angewandten kurzen U-förmigen Röhren, deren Widerstände sich nur in den Grenzen von 0,02 und 0,1 Ohm bewegten. Ferner ist hauptsächlich durch die erste Beobachtungsreihe, bei welcher, wie bereits bemerkt, die Abkühlung während der Erstarrung vielleicht doch nicht genügend gleichmässig erfolgt war, der Betrag der plötzlichen Widerstandsänderung auf den Werth 1,5 herabgedrückt; er würde sich bei Ausschluss dieser Reihe etwas grösser ergeben haben.

Aus diesem Grunde habe ich die Versuche wiederholt mit Röhren, welche kürzer und weiter (2 mm Durchmesser) waren, im übrigen aber dieselbe Form hatten wie die ersten. Die Versuchsanordnung war dieselbe wie früher. Die zu untersuchende Quecksilberspirale, welche vor dem Versuche in einer Kältemischung ganz allmählich bis zu einer Temperatur von  $-35^{\circ}\text{C}$ . abgekühlt war, befand sich wieder in einem cylindrischen Glasgefäss, welches mit stark abgekühltem Schwefeläther und nach und nach bei beständigem Umrühren mit fester Kohlensäure gefüllt wurde. Dieses Gefäss war von zwei weiteren concentrischen Glasgefässen umgeben, von denen das innere eine Kältemischung von etwa  $-30^{\circ}\text{C}$ . enthielt, während das äussere mit Schnee gefüllt war. Zur Temperaturmessung diente ein in der Mitte der Spirale befestigtes, in Celsius'sche Grade getheiltes Alkoholthermometer, welches in der Nähe des Eispunktes untersucht und berichtet war. Die Widerstandsmessungen erfolgten mittelst der Wheatstone'schen Brücke. Es sind drei Versuchsreihen bei aufsteigender Temperatur ausgeführt worden, die erste nur innerhalb eines engen Temperaturintervalls von mir allein, die beiden anderen mit freundlicher Unterstützung des Hrn. W. Gurlt, der die Galvanometereinstellungen und Ablesungen am Brückendraht übernahm, während ich das Thermometer ablas. Ihm, sowie Hrn. A. Herz, der mir bei den Vorversuchen und den Controlrechnungen behülflich war, danke ich hierfür verbindlichst.

Es folgen hier die drei Reihen:



## Erste Beobachtungsreihe

am 25. Februar 1889.

Ablesung des Therm. in °Cels.	Stellung d. Klotzes auf dem Mess- draht = $a$	$\frac{a}{1000 - a}$	Ablesung des Therm. in °C.	Stellung d. Klotzes auf dem Mess- draht = $a$	$\frac{a}{1000 - a}$
	mm			mm	
-51,0°	211,0	0,26743 <sup>1)</sup>	-39,5°	221,3	0,28420
-50,5	211,6	0,26840	-39,0	225,2	0,29065
-50,0	212,0	0,26904	-38,5	232,1	0,30225
-49,0	212,2	0,26936	-38,0	251,3	0,33565
-48,0	212,8	0,27033	-37,0	400,8	0,66889
-46,5	213,5	0,27145	-36,5	417,7	0,71733
-46,0	214,0	0,27226	-36,0	424,7	0,73822
-45,5	214,1	0,27242	-35,5	425,7	0,74125
-44,5	215,3	0,27438	-34,0	425,9	0,74166
-43,5	216,1	0,27567	-31,0	426,2	0,74277
-42,75	216,7	0,27665	-30,5	426,4	0,74338
-42,0	218,0	0,27877	-30,0	426,7	0,74429
-41,5	218,2	0,27910	-29,0	427,0	0,74520
-41,0	219,1	0,28057	⋮		
-40,0	220,1	0,28222	± 0,0	451,8	0,75994

1) Der Vergleichswiderstand betrug 0,566 Ohm.

## Zweite Beobachtungsreihe

am 27. Februar 1889.

Ablesung des Therm. in °Cels.	Stellung d. Klotzes auf dem Mess- draht = $a$	$\frac{a}{1000 - a}$	Ablesung des Therm. in °Cels.	Stellung d. Klotzes auf dem Mess- draht = $a$	$\frac{a}{1000 - a}$
	mm			mm	
-84,2°	246,4	0,32696	-62,4°	256,9	0,34572
-83,0	246,5	0,32714	-60,0	257,7	0,34717
-82,9	246,55	0,32723	-58,2	258,9	0,34935
-82,3	246,6	0,32732	-56,0	260,4	0,35208
-82,1	246,7	0,32749	-55,0	261,0	0,35318
-81,8	246,8	0,32767	-54,0	261,6	0,35428
-80,8	247,2	0,32837	-53,0	262,5	0,35593
-80,4	247,75	0,32935	-51,5	262,9	0,35667
-79,8	248,1	0,32997	-50,3	263,7	0,35815
-78,2	248,9	0,33138	-49,0	265,2	0,36091
-77,0	249,3	0,33209	-48,0	266,0	0,36240
-75,0	250,6	0,33440	-46,7	267,0	0,36426
-74,0	251,1	0,33529	-46,0	267,4	0,36500
-73,0	251,6	0,33618	-45,0	267,9	0,36593
-72,0	252,1	0,33708	-44,3	268,6	0,36724
-70,7	252,7	0,33815	-43,0	269,3	0,36855
-69,0	253,6	0,33976	-42,6	269,8	0,36949
-67,9	254,2	0,34084	-42,0	270,4	0,37061
-65,4	255,0	0,34228	-41,0	270,8	0,37136
-63,6	256,3	0,34463	-40,8	271,5	0,37268



## Zweite Beobachtungsreihe (Fortsetzung).

Ablesung des Therm. in °Cels.	Stellung d. Klotzes auf dem Mess- draht = $a$	$a$		Ablesung des Therm. in °Cels.	Stellung d. Klotzes auf dem Mess- draht = $a$	$a$	
		1000 - $a$				1000 - $a$	
	mm				mm		
-40,2°	272,6	0,37476	-35,8°	420,0	0,72414		
-39,5	273,3	0,37609	-35,2	446,4	0,80636		
-39,1	273,9	0,37722	-35,0	460,0	0,85185		
-38,9	275,3	0,37988	-34,6	467,9	0,87935		
-38,6	277,1	0,38332	-34,2	469,5	0,88502		
-38,3	279,0	0,38696	-33,6	469,6	0,88537		
-38,0	281,7	0,39218	-33,0	469,7	0,88573		
-37,7	288,5	0,40548	-32,5	470,0	0,88679		
-37,2	298,5	0,42551	-31,3	470,2	0,88750		
-37,1	312,0	0,45349	-30,9	470,3	0,88786		
-36,8	330,0	0,49234	-30,0	470,6	0,88893		
-36,7	352,0	0,54321	-28,0	471,0	0,89036		
-36,3	372,0	0,59236	-26,5	471,1	0,89072		

Als Vergleichswiderstand diente eine mit Quecksilber gefüllte und in Eis gebettete Glasspirale, deren Widerstand nach Schluss der beiden Messungsreihen zu 0,3761 Ohm bestimmt wurde. Der Widerstand der Versuchsspirale bei 0° betrug 0,3407 Ohm. Die Thermometerablesungen unter -80° C. wurden, da das Thermometer nur bis -80° C. reichte, geschätzt.

## Dritte Beobachtungsreihe

am 27. Februar 1889.

Ablesung des Therm. in °Cels.	Stellung d. Klotzes auf dem Mess- draht = $a$	$a$		Ablesung des Therm. in °Cels.	Stellung d. Klotzes auf dem Mess- draht = $a$	$a$	
		1000 - $a$				1000 - $a$	
	mm				mm		
-71,2°	255,6	0,34337	-52,7°	263,6	0,35796		
-70,3	256,0	0,34499	-51,35	264,4	0,35944		
-69,6	256,3	0,34463	-50,8	264,4	0,35944		
-68,8	256,9	0,34572	-50,0	265,0	0,36054		
-67,6	257,15	0,34617	-49,2	265,5	0,36147		
-66,7	257,6	0,34699	-47,7	266,2	0,36277		
-65,4	258,1	0,34789	-47,0	266,5	0,36333		
-64,0	258,8	0,34917	-46,0	266,9	0,36407		
-63,0	259,1	0,34971	-45,5	267,2	0,36463		
-62,3	259,5	0,35044	-45,25	267,3	0,36482		
-61,0	259,9	0,35117	-44,8	267,5	0,36519		
-60,4	260,4	0,35208	-44,2	268,0	0,36612		
-59,4	260,75	0,35272	-44,0	268,1	0,36631		
-58,1	261,2	0,35355	-43,5	268,4	0,36687		
-57,4	261,6	0,35428	-43,0	269,1	0,36818		
-56,3	262,2	0,35538	-42,7	269,3	0,36855		
-55,2	262,7	0,35630	-42,0	269,7	0,36930		
-54,3	263,0	0,35685	-41,2	270,3	0,37042		
-53,5	263,4	0,35759	-40,75	270,7	0,37118		

## Dritte Beobachtungsreihe (Fortsetzung).

Ableseung des Therm. in °Cels.	Stellung d. Klotzes auf dem Mess- draht = $\alpha$	$\frac{\alpha}{1000 - \alpha}$	Ableseung des Therm. in °Cels.	Stellung d. Klotzes auf dem Mess- draht = $\alpha$	$\frac{\alpha}{1000 - \alpha}$
	mm			mm	
-40,2°	271,1	0,37193	-36,9°	312,7	0,45497
-39,95	271,6	0,37287	-36,8	321,0	0,47275
-39,7	272,1	0,37382	-36,5	345,0	0,52672
-39,2	272,8	0,37514	-36,3	373,0	0,59490
-38,6	273,7	0,37684	-36,1	427,7	0,74734
-38,3	275,3	0,37988	-35,65	467,0	0,87617
-38,2	276,9	0,38294	-35,2	469,3	0,88431
-37,8	282,0	0,39276	-34,85	469,4	0,88466
-37,55	285,5	0,39958	-33,85	469,7	0,88573
-37,2	292,7	0,41383	-32,8	469,9	0,88644
-37,05	300,5	0,42959	-31,5	470,0	0,88679
-37,0	306,0	0,44092	-29,0	470,6	0,88893

Aus den vorstehenden Versuchen ergibt sich, dass der scheinbare Widerstand des Quecksilbers nach dem Schmelzen etwa 2,5 mal so gross ist, als der scheinbare Widerstand des starren Quecksilbers unmittelbar vor dem Beginn des Schmelzens. Diese Zahl ist zwar grösser, als die von mir aus den früheren Versuchen abgeleitete, 1,5, jedoch erheblich kleiner, als die von Hrn. Weber und den Herren Cailliet und Bouty gefundene Zahl 4. Die Ursache meiner Differenz glaube ich auf Grund einiger Vorversuche zum Theil in den Volumenänderungen suchen zu müssen, welche beim Erstarren, resp. beim Schmelzen des Quecksilbers auftreten, und deren Einfluss auf die Widerstandsänderung je nach den Dimensionen und je nach der Gleichmässigkeit des Kalibers der angewandten Röhren ein verschiedener sein wird. Zur Feststellung der Grösse dieses Einflusses ist die Kenntniss der Grösse jener Volumenänderungen erforderlich. Untersuchungen nach dieser Richtung hin liegen meines Wissens für das Quecksilber bisher nicht vor, sind aber in Aussicht und zum Theil bereits in Angriff genommen worden.

Ferner folgt aus den vorliegenden Versuchen in voller Uebereinstimmung mit meinen früheren, dass der Temperaturcoefficient der Widerstandsabnahme des starren Queck-

silbers von der Erstarrungstemperatur bis zur beobachteten Temperatur  $-80^{\circ}\text{C.}$  abnimmt. Ob derselbe sich bei tieferen Temperaturen einer Constanten nähert, was wahrscheinlich ist, können erst Untersuchungen bei noch tieferen Temperaturen ergeben. Behufs einer sicheren Bestimmung der letzteren wäre indessen die Anwendung eines Gasthermometers anstatt des Alkoholthermometers erforderlich. Die soeben mitgetheilten Versuche liefern innerhalb der Temperaturintervalle

$-80$  bis  $-70^{\circ}\text{C.}$      $-70$  bis  $-60^{\circ}\text{C.}$      $-60$  bis  $-50^{\circ}\text{C.}$      $-50$  bis  $-40^{\circ}\text{C.}$

für den Temperaturcoefficienten die Werthe:

0,0010                      0,0010                      0,0012                      0,0017,

während die früheren Versuche<sup>1)</sup> für diese Temperaturintervalle die Werthe ergeben haben:

0,0008                      0,0011                      0,0013                      0,0023.

Demgemäss muss ich mein früheres Schlussresultat aufrecht erhalten: Die Richtigkeit der Clausius'schen Vermuthung über den Zusammenhang zwischen dem galvanischen Leitungswiderstande der einfachen, festen Metalle und der absoluten Temperatur vorausgesetzt, bildet das Quecksilber jedenfalls, sowohl wenn es sich in flüssigem, als auch wenn es sich in festem Zustande und in beträchtlichem Abstände von seinem Schmelzpunkte (nämlich bei Temperaturen bis zu  $-90^{\circ}\text{C.}$ ) befindet, in seinem Verhalten hinsichtlich des galvanischen Leitungswiderstandes entschieden eine Ausnahme gegenüber den anderen einfachen, festen Metallen.

Berlin, Phys. Laborat. der Kgl. Techn. Hochschule,  
im März 1889.

1) L. Grunmach, l. c. p. 772.

**XI. Ueber den Einfluss der Electricität auf die Verdampfung von Flüssigkeiten und auf die Ausflussgeschwindigkeit von Flüssigkeiten aus Capillarröhren.<sup>1)</sup>; von W. Wirtz.**

**I. Ueber den Einfluss der Electricität auf die Verdampfung von Flüssigkeiten.**

Nollet<sup>2)</sup>, welcher die eine von zwei gleichen, mit verschiedenen Flüssigkeiten gefüllten Zinnschalen fünf Stunden electrisirte, sowie auch Cavallo<sup>2)</sup> fanden die Verdampfung durch Electricität beschleunigt, während Van Marum und Pfaff<sup>2)</sup> keine Vermehrung wahrnahmen. Peltier<sup>2)</sup> electrisirte eine über einer dünnen, mit Wasser gefüllten Glasschale angebrachte Kugel und wies mittelst einer Thermosäule ein Erkalten und somit ein schnelleres Verdunsten des Wassers nach. Mascart<sup>3)</sup> fand die Verdampfung durch Electrisirung eines über das Gefäss gespannten Drahtgitters gesteigert.

Bei meiner Untersuchung wurden aus dünnem Zinkblech zwei Schalen mit senkrecht aufstehendem Rande von 22,67 cm Durchmesser angefertigt. Mitten unter beiden Schalen, welche zur Isolirung an Seidenschnüren hingen, war ein Kupferhäkchen angelöthet, um eine Zuleitungskette einhängen zu können. Nachdem die Wage mit den Schalen nebst der zu untersuchenden Flüssigkeit äquilibrirt worden war, wurden die Wagschalen von der Wage abgenommen und mitten im Zimmer, beinahe einen Meter voneinander entfernt, aufgehängt. Die mit einem Pole einer Töpler'schen Influenzmaschine verbundene Kette war zu einem senkrecht unter der zu electrisirenden Schale angebrachten isolirenden Glasstabe hingeleitet, sodass durch das Einhängen des noch überstehenden Endes in das Häkchen der Schale diese nicht aus der wagerechten Lage gebracht wurde. Damit ohne Electrisirung die Verdampfung auf beiden Seiten gleich bliebe, wurde zum Zwecke der gleichmässigen Wärmeleitung auch von dem Häkchen der anderen Schale

1) Auszug aus meiner Doctordissertation.

2) Riess, Lehre von der Reibungselectricität. 2. p. 155. 1853.

3) Mascart, Fortschritte der Physik. 34. p. 716. 1878. Beibl. 2. p. 423. 1878.

eine Kette bis zum Fussboden hinuntergelassen. Nach der Electrisirung der einen Schale wurden beide Schalen vorsichtig wieder an die Wage angehängt, um so die entsprechende Gewichts-differenz festzustellen. Beide Wagschalen wurden auch abwechselnd electrirt, und gelangte man hierdurch zur vollen Ueberzeugung, dass die Veränderung der Verdampfungsgeschwindigkeit wirklich eine Folge der Electrisirung war.

Auf diese Weise wurden Wasser, Alkohol (92 Proc.) und Kochsalzlösung (20 Proc.) untersucht, und es ergab sich als *Resultat*, dass die *Electrisirung von Flüssigkeiten, solange sie möglichst staubfrei sind, die Verdampfung verzögert, und zwar die positive Electricität in grösserem Maasse, als die negative, bei gewöhnlicher, d. h. positiver Luftpolelectricität. Diese Verminderung nimmt immer mehr ab und geht allmählich in eine Vermehrung über, wenn die Flüssigkeit mehr und mehr mit Staub bedeckt wird.*

Die Verzögerung der Verdampfung erklärt sich daraus, dass, wie L. J. Blake<sup>1)</sup> gezeigt hat, „der aus ruhigen electrisirten Flüssigkeitsoberflächen aufsteigende Dampf electricisch neutral ist.“ Der unelectrische Dampf wird nämlich von der electrisirten Flüssigkeit angezogen und mit einer gewissen Kraft festgehalten, sodass der sich entwickelnde Dampf diesen neuen Widerstand mehr zu überwinden hat, wodurch die Verdampfung verzögert wird. Bei bestäubter Flüssigkeit dagegen werden die Staubtheilchen electricisch und deshalb von der gleichnamig electricischen Flüssigkeit fortgeschleudert und nehmen, weil sie von dieser benetzt werden, auch Flüssigkeitstheilchen mit, sodass hierdurch eine Vermehrung der Verdampfung folgt, resp. kein Einfluss bemerkbar wird. Dass sich endlich bei positiver Electricität ein grösserer Einfluss zeigte, als bei negativer, lässt sich wohl aus der atmosphärischen Electricität erklären, wenn man annimmt, dass dieselbe, wie es auch in der Regel der Fall ist, während der Versuche positiv war. Die unelectrischen Dampfpartikelchen werden nämlich von der darunter befindlichen electrisirten Schale durch Influenz electricisch. Ist die Flüssigkeit positiv electricisch, so ist ein aufsteigendes Dampf-molecul im Bereiche der Influenzwirkung in der oberen

1) L. J. Blake, Wied. Ann. 19. p. 518. 1883.

Hälfte positiv, in der unteren negativ electricisch und wird deshalb von der Flüssigkeit angezogen, ausserdem noch von der darüber befindlichen positiven Electricität der Luft abgestossen und infolge dessen stärker zur Schale hingetrieben, während bei negativ electricischer Schale die Luftpolelectricität in entgegengesetztem Sinne wirkt.

Aus dem erhaltenen Resultate lässt sich noch ein wichtiger Schluss auf die electricische Natur des von electricisirten Flüssigkeiten aufsteigenden Dampfes ziehen. Nämlich die durch die Electricität hervorgebrachte Verzögerung der Verdampfung lässt sich nur aus der von L. J. Blake<sup>1)</sup> bereits bewiesenen „electricischen Neutralität des von ruhigen electricisirten Flüssigkeitsoberflächen aufsteigenden Wasserdampfes“ erklären. Im Widerspruch hiermit glaubte F. Exner<sup>2)</sup> durch Versuche mit Alkohol und Aether nachgewiesen zu haben, „dass die Dämpfe Electricität mit sich führen, wenn sie aus einer electricisirten Flüssigkeit sich entwickeln“, und gründete hierauf seine Theorie der Luftpolelectricität. Aber L. Sohncke<sup>3)</sup> hat die Versuche Exner's wiederholt und gezeigt, dass man aus diesen nicht dessen Schluss ziehen darf, und ist durch andere Versuche zu dem Resultate gelangt, „dass eine solche Mitnahme der Electricität durchaus nicht nachweisbar ist, dass also die Exner'sche Theorie vorläufig jeder experimentellen Unterlage entbehrt.“

*Auch aus meinen Untersuchungen folgt im Widerspruche mit dem Ergebnisse Exner's und in voller Uebereinstimmung mit den Resultaten Blake's und Sohncke's, dass der von electricisirten Flüssigkeiten aufsteigende Dampf keine Electricität mit sich führt.*

## II. Ueber den Einfluss der Electricität auf die Ausflussgeschwindigkeit von Flüssigkeiten aus Capillarröhren.

Während Nollet<sup>4)</sup> die Ausflussmenge durch die Electricität desto mehr vergrössert fand, je enger das Röhrchen war, gibt Carmoy<sup>5)</sup> dieselbe bei verschiedenen Oeffnungen theils vermehrt, theils vermindert an.

1) L. J. Blake, Wied. Ann. 19. p. 518. 1883.

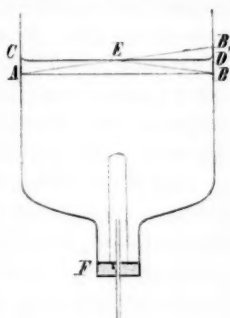
2) F. Exner, Wien. Ber. 93. II. Abth. Febr.-Heft 1886.

3) L. Sohncke, Wied. Ann. 34. p. 529. 1888.

4) Riess, Lehre von der Reibungselectricität 2. p. 159. 1853.

5) Voigt, Mag. f. d. Neueste n. d. Phys. u. Naturgesch. 7. I. p. 64.

Die Versuche stellte ich mit einem Glasgefässe von der in nebenstehender Figur angegebenen Gestalt an, welches unten bei *F* mittelst eines Gummipfropfens die Röhrrchen einzusetzen gestattete und oben einen im Verhältniss zur Weite der Capillarröhre grossen Durchmesser (14 cm) hatte, so dass sich während des stets drei Minuten dauernden Versuches die Druckhöhe kaum änderte. Die Hauptschwierigkeit bestand darin, ein möglichst constantes Ausfliessen zu erreichen. Hierzu musste bei jedem Versuche namentlich die Druckhöhe genau dieselbe sein; für diese ergab sich ein genaues Kriterium aus der totalen Reflexion des Lichts. Sind nämlich bei *A* und *B* (s. Figur) zwei horizontale Theilstriche angebracht, und die durchsichtige Flüssigkeit steht bis *CD*, so sieht ein bei *A* befindliches Auge den Theilstrich *B* sowohl bei *B* als auch bei *B<sub>1</sub>*. Sinkt nun das Niveau von *CD* infolge des Ausfliessens durch die Capillarröhre um eine kleine Strecke, so nähern sich der Theilstrich bei *B* und dessen Bild bei *B<sub>1</sub>* um die doppelte Strecke, sodass hierdurch eine doppelt so grosse Genauigkeit erreicht ist. Die Versuche wurden stets im Momente der Berührung der beiden Marken begonnen.



Ein fernerer Uebelstand besteht darin, dass sich die in der Luft schwebenden Staubtheilchen mit der Flüssigkeit mischen und sich in die Capillarröhre zu begeben suchen. Um dieselben möglichst fern zu halten, wurde auf das Gefäss ein Blatt Papier mit einem kleinen Ausschnitte gelegt, durch welchen die mit einem Pole der Electrisirmaschine verbundene Kette in die Flüssigkeit hineinragte. Ausserdem wurde ein Reagensröhrchen mit zackigem Rande unter der Flüssigkeit umgestülpt und, wie aus vorstehender Figur zu ersehen ist, über die Capillarröhre gesetzt, damit die noch in der Flüssigkeit vorhandenen Staubtheilchen nicht gerade in das Haarröhrchen hineingezogen würden.

Da aber trotzdem bei den Versuchen mit destillirtem und mehrmals filtrirtem Wasser die Ausflussmenge fortwäh-

rend abnahm, so muss man schliessen, dass sich noch Unreinigkeiten in den Röhrchen festsetzten. Dieser Uebelstand liess sich durch Zusetzen von etwa 2 Proc. gereinigter Salzsäure beseitigen, welche die Röhrchen rein hielt. Bei der Anwendung von Eisenröhrchen hatte die Salzsäure noch den Zweck, die beim Durchfliessen von Wasser eintretende Oxydation des Eisens und die hierdurch verursachte fortwährende Verminderung der Ausflussmenge zu verhindern.

Auf diese Weise bestimmte ich bei verschiedenen Glasröhrchen abwechselnd die ohne und mit Anwendung der Electricität in drei Minuten erhaltenen Ausflussmengen und berechnete aus den resultirenden Mittelwerthen die durch die Electricität bewirkten Vermehrungen in Procenten (auf 100), welche in folgender Tabelle zusammengestellt sind. Die erste, mit cm überschriebene Colonne enthält die Längen der Röhrchen,  $D$  bedeutet den Durchmesser derselben. Die Intensität der Electricisirung wurde durch den Abstand der Polkugeln (Messingkugeln von 15,5 mm Durchmesser) annähernd constant erhalten, und die Druckhöhe betrug stets 10 cm.

cm	I	II	III	IV
	$D=0,311$ mm g	$D=0,460$ mm g	$D=0,553$ mm g	$D=0,856$ mm g
2	2,616	2,151	2,034	0,602
3	2,176	1,517	1,440	0,629
4	1,639	1,124	0,913	0,442
5	1,451	1,102	0,873	0,481
6	1,173	1,031	0,859	0,430
16	0,700	—	—	—

Hieraus ergibt sich die durch die Electricität bewirkte Vermehrung der Ausflussmenge desto grösser, je enger und je kürzer die Capillarröhre ist.

Das Phänomen erklärt sich auf folgende Weise:

Wenn durch Capillarröhren Flüssigkeiten ausfliessen, welche dieselben benetzen, so entsteht durch die vermöge der Adhäsion der Flüssigkeit an der Röhre und des Flüssigkeitshäutchens hervorgebrachte Tropfenbildung „ein Druck auf die Oeffnung im entgegengesetzten Sinne des Ausflusses“<sup>1)</sup> und infolge dessen eine Verminderung der auslaufenden

1) Poiseuille, Pogg. Ann. 58. p. 424. 1843.



Menge. Da nun bei der Electricisirung die Flüssigkeit in einem zusammenhängenden Strahle ausfliesst und die Ausflussgeschwindigkeit beschleunigt wird, so muss diese letztere Thatsache darin ihren Grund haben, dass durch die Abstossung der electricisirten Flüssigkeit und der gleichnamig electricischen Capillarröhre die Tropfenbildung und somit die Ursache der Verzögerung, wenigstens theilweise, zerstört wird.

Da Quecksilber ohne Tropfenbildung in einem cohärenten Strahle ausfliesst, so kann die Electricität, wenn der angegebene Grund richtig ist, keine Vermehrung der Ausflussmenge bewirken. Die Versuche zeigten eine Verminderung, welche in analoger Weise, wie bei Wasser die Vermehrung, ebenfalls mit wachsender Länge abnimmt, so dass auch hier der Grund bloss in einer durch die Electricität bewirkten Veränderung an der Mündung der Röhre zu suchen ist.

Da endlich wegen der geringen Leitungsfähigkeit des Glases die Abstossung zwischen dem electricisirten Wasser und dem unteren Ende der Röhre nur so gross ist, dass die Adhäsion des Tropfens an der Mündung und somit das Flüssigkeitshäutchen nur theilweise zerstört wird, so muss bei Röhrchen aus besser leitendem Material, z. B. bei Eisenröhrchen, diese Adhäsion in grösserem Maasse oder vollständig vernichtet und deshalb die Ausflussgeschwindigkeit desto mehr beschleunigt werden. Das Experiment zeigte in der That eine viel grössere, beinahe dreifache Vermehrung der Ausflussmenge.

Somit lässt sich das Hauptresultat kurz in folgenden Worten zusammenfassen:

*Beim Ausfluss von solchen Flüssigkeiten aus Capillarröhren, welche dieselben benetzen, bewirkt die Electricität in Folge der Abstossung der Tropfen von dem unteren Ende der Röhre und der hierin begründeten Zerstörung des Flüssigkeitshäutchens, eine Beschleunigung der Ausflussgeschwindigkeit. Diese Beschleunigung wächst mit dem Abnehmen des Durchmessers und der Länge, sowie mit der Verbesserung des Leitungsvermögens der Röhre.*

Die vorstehenden Untersuchungen wurden im Sommersemester 1888 im Physikalischen Institut zu Marburg unter Leitung des Hrn. Professor Dr. F. E. Melde ausgeführt.

**XII. Nachweis von Telephon- und Mikrophonströmen mit dem Galvanometer;  
von Heinrich Rubens.**

Wenn man in den Stromkreis eines Telephons ein Galvanometer einschaltet, so wird man beim Erregen von Tönen und Geräuschen im allgemeinen keine Ausschläge an denselben beobachten können. Chardonnet<sup>1)</sup> hat zuerst darauf hingewiesen, dass in einzelnen Fällen, so bei plötzlicher Aenderung der Schallintensität, bei Detonationen, sowie bei directer Berührung der Telephonplatte einseitige Stromstöße auftreten und hat den Grund dieser Erscheinung in der ungleichen Elongation der schwingenden Metallplatte gefunden. In dem Folgenden soll in aller Kürze eine Methode besprochen werden, welche es gestattet, Telephonströme, welche durch Töne und Geräusche beliebiger Art hervorgerufen werden, mit dem Galvanometer nachzuweisen.

1) Als Tonquelle dient ein Stimmgabelunterbrecher, der durch einen Accumulator in Thätigkeit gesetzt wird. Dieser nämliche Stimmgabelunterbrecher wird ferner dazu verwandt, die im Telephon erregten Wechselströme vor ihrem Eintritt in das Galvanometer periodisch zu schliessen und zu unterbrechen. Benutzt man hierzu die Bewegung der freien Stimmgabelzinke, so ist ohne weiteres einzusehen, dass jeder Schwingung des Tonerregers einmaliges Schliessen und Oeffnen des Telephonstromes entspricht. Es gelangt somit von jeder Stromperiode nur ein bestimmter Theil in das Galvanometer, und es wird daher je nach der Phasendifferenz zwischen den Schwingungen der Stimmgabel und der Telephonplatte<sup>2)</sup> die eine oder andere Stromrichtung das Uebergewicht erlangen. Man beobachtet demgemäss am Galvanometer einen constanten Ausschlag. Dass dieser im günstigsten Falle der halben mittleren Stromintensität der Telephonströme entsprechen kann, bedarf keiner Erörterung.

1) de Chardonnet, Compt. rend. 94. p. 857. 1882.

2) Hierbei ist auch der Umstand von Einfluss, dass die Stromstöße, welche durch die Schwingung der Telephonplatte hervorgerufen werden, auch ihrerseits eine durch die Theorie des Telephons begründete Phasendifferenz erleiden. (Vgl. Helmholtz, Ges. Abh. 1. p. 463.)

Weit besser gelingt der Versuch, wenn man in den Stromkreis des Accumulators und Stimmgabelunterbrechers ein Hülfs-telephon einschaltet und es auf diese Weise zum Tönen bringt. Ein solches liefert einen weit kräftigeren Ton, als die Stimmgabel und kann, als Schallquelle verwandt, leichter im Raum umherbewegt werden. Bei genügender Annäherung der beiden Telephone ist selbst ein Galvanometer von mässiger Empfindlichkeit im Stande, die Ströme des Empfängers mit Sicherheit nachzuweisen.

2) Bei der eben beschriebenen Versuchsanordnung wurde die Bevorzugung einer Stromrichtung im Galvanometer dadurch erzielt, dass man während eines gewissen Theiles einer jeden Stromperiode den Strom vollkommen unterbrach. Es ist jedoch zum Nachweis von Telephonströmen vollkommen ausreichend, den Leitungswiderstand im Stromkreis des Empfängers den Schwingungen der Schallquelle entsprechend, periodisch zu verändern. Man kann dies in sehr einfacher Weise dadurch erreichen, dass man in den Stromkreis des aufnehmenden Telephons und Galvanometers die Contactplatte eines Mikrophons einschaltet. Diese Einrichtung hat vor der oben beschriebenen den erheblichen Vorzug, dass man nicht mehr auf einzelne Tonquellen angewiesen ist, sondern bei Tönen und Geräuschen jeglicher Art Ausschläge erhält. Diese können unter Umständen sehr bedeutend werden; aber ihre Grösse ist ausser von der Schallintensität noch von einer so grossen Reihe von Nebenumständen abhängig, dass die Methode zu absoluten Messungen nicht geeignet ist. Wohl aber kann sie zu relativen Bestimmungen verwandt werden, z. B. um (unter sonst gleichen Umständen) die Wirksamkeit mehrerer Telephone mit einander zu vergleichen.

Es braucht schliesslich kaum erwähnt zu werden, dass die beiden oben beschriebenen Versuche ohne Modification auch dazu dienen können, um die Wechselströme, welche in der secundären Inductionsspirale von Mikrophonen auftreten, sichtbar zu machen. Natürlich sind in diesem Falle die Ausschläge, den stärkeren Wechselströmen entsprechend, weit grösser und demgemäss leichter zu beobachten.

Phys. Inst. der Univ. zu Berlin, im Mai 1889.

**XIII. Ueber die Absorption von Gasen in  
Gemischen von Alkohol und Wasser;  
von O. Lubarsch.**

Die in dieser Zeitschrift erfolgte Veröffentlichung der Arbeit des Hrn. Müller über die Absorption der Kohlensäure in Gemischen von Alkohol und Wasser<sup>1)</sup> veranlasst mich zu einer Mittheilung über die Resultate von Versuchen, welche ich bereits vor zwei Jahren begann, bisher aber anderer dringlichen Arbeiten wegen nicht zum Abschluss bringen konnte. Diese Versuche betreffen dieselbe Materie, welche der Untersuchung des oben genannten Herrn zu Grunde liegt, beziehen sich aber auf mehrere andere Gase. Die Anregung zu meiner Arbeit empfing ich vor vier Jahren, als ich bei Gelegenheit nitrometrischer Untersuchungen gezwungen war, nachzuforschen, ob Kohlensäure und Stickoxyd sich in Schwefelsäure und in Gemischen dieser Säure mit Wasser überhaupt lösen und eventuell in welcher Menge. Bei dieser Gelegenheit fand ich die in meiner Dissertation<sup>2)</sup> angeführte Thatsache, dass der Absorptionscoefficient für Kohlensäure bei einem bestimmten Verdünnungsgrade einen Minimalwerth erreicht, ohne dass mir die von Hrn. Müller erwähnte frühere Arbeit des Hrn. Setschenow<sup>3)</sup>, welche dasselbe Resultat ergab, zu Gesicht gekommen war. Ich fand aber bei derselben Gelegenheit, dass das Stickoxyd sich genau ebenso verhält, wie die Kohlensäure.<sup>4)</sup> Diese Thatsache veranlasste mich dann, eine allgemeine Untersuchung über die Löslichkeit verschiedener Gase in Flüssigkeitsgemischen zu beginnen und wegen der bequem liegenden niederen Siedepunkte der Gemische von Alkohol und Wasser untersuchte ich diese zuerst. Meine Methode, welche der in meiner Dissertation beschriebenen<sup>5)</sup> im wesentlichen gleich

1) Müller, Wied. Ann. 37. p. 24. 1889.

2) Lubarsch, Ueber ein neues Nitrometer und die Löslichkeit des Stickoxyds in Schwefelsäure. Inauguraldiss. Halle, 1886.

3) Setschenow, Bull. de l'Ac. Imp. de Sc. de St. Péterbourg. 22. p. 102. 1876.

4) Lubarsch, l. c. p. 19.

5) Lubarsch, l. c. p. 16.

und nur in Bezug auf die Entgasungsart der Flüssigkeit geändert worden ist, bewirkt die Bestimmungen mittelst des zu diesem Zwecke etwas modificirten Nitrometers von Lunge. Nach Abschluss meiner Arbeit gedenke ich diese Methode zugleich mit den endgültigen Resultaten zu veröffentlichen. Für jetzt möchte ich nur erwähnen, dass ich von der Art der Entgasung, wie ich sie bisher anwandte, noch nicht ganz befriedigt bin und dieselbe daher zu ändern gedenke; dass ich aber trotzdem für drei Gase, nämlich für Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenoxyd Resultate erhielt, welche mit denen des Hrn. Müller in Bezug auf die Lage des Absorptionsminimums fast genau übereinstimmen. Ich gebe die gefundenen Zahlen, mit dem Vorbehalt ihrer Aenderung im Verlaufe der weiteren Untersuchung, in der folgenden Tabelle, welche die Volumprocente der absorbirten Gasmenen für 20° C. und 760 mm Druck enthält.

	Gewichtsprocente Alkohol								
	0,00	9,09	16,67	23,08	28,57	33,33	50,00	66,67	80,00
Sauerstoff . .	2,98	2,78	2,63	2,52	2,49	2,67	3,50	4,95	5,66
Wasserstoff .	1,93	1,43	1,29	1,17	1,04	1,17	2,02	2,55	—
Kohlenoxyd .	2,41	1,87	1,75	1,68	1,50	1,94	3,20	—	—

Man sieht hieraus, dass das Absorptionsminimum für alle drei Gase bei demselben Verdünnungsgrade liegt, welchen Hr. Müller für die Kohlensäure fand; die letztere selbst habe ich noch nicht untersucht. Es steht nach diesen Resultaten, welche ich nur als vorläufige betrachte, zu erwarten, dass auch noch andere Gase, besonders solche, welche sich in grösserer Menge lösen, demselben Gesetze folgen werden.

Berlin, Lab. d. Friedrichs-Realgymnasiums, im Mai 1889.

**XIV. Bemerkung über die *s'Gravesande'sche Methode zur Bestimmung des Elasticitätscoefficienten; von A. Oberbeck.***

In dem hiesigen physikalischen Institut wurde eine Experimentaluntersuchung von Hrn. Tacke über den oben genannten Gegenstand angestellt und als Inauguraldissertation veröffentlicht.

Da der Verfasser zu dem Resultat kommt, dass die Methode sich nicht zu einer genauen Ermittlung des Elasticitätscoefficienten eignet, so soll von einer ausführlichen Mittheilung der Versuchsergebnisse abgesehen werden. Zweck dieser Bemerkung ist hauptsächlich, einen Irrthum am Schluss der Abhandlung zu berichtigen.

Der Verfasser hat dort die von G. Kirchhoff entwickelte Formel für die Biegung dickerer Stäbe<sup>1)</sup> auf die bei seinen Versuchen benutzten dünnen Drähte angewandt.

Wollte man die Versuche an der Hand der Theorie berechnen, so müssten dazu die vorangehenden Entwicklungen benutzt werden und nicht die Formel am Ende.

Eine Formel zur Berechnung des Elasticitätscoefficienten nach der oben genannten Methode ist von F. Kohlrausch<sup>2)</sup> gegeben worden; nach derselben ist:

$$E = \frac{1}{8} \frac{l^3}{9} \frac{P_2}{H_2^2} - \frac{P_1}{H_1^2}.$$

Versuche, hiernach die Elasticitätscoefficienten zu berechnen, scheiterten meist an der geringen Differenz der Quotienten, die bei einzelnen Reihen fast constant waren. Nach einer freundlichen Mittheilung des Hrn. Kohlrausch soll die Methode für ganz dünne Drähte geeignet sein.

1) G. Kirchhoff, Vorlesungen über mathem. Physik p. 435. 1876.

2) F. Kohlrausch, Leitfaden der prakt. Phys. 1887. p. 104.

**XV. Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung  
des Widerstandes einer galvanischen Säule;  
von O. Tumlirz.**

Man schalte in den Schliessungskreis der Säule ein Spiegelgalvanometer und dazu einen sehr grossen Widerstand, z. B. eine u-förmig gebogene Glasröhre mit Zinkvitriol, in welche amalgamirte Zinkdrähte tauchen. Der Widerstand sei so gewählt, dass der Scalenausschlag  $n_1$  eine passende Grösse erhält. Wird dann vor die Säule eine Abzweigung vom Widerstande Eins gelegt, und ist jetzt der Scalenausschlag  $n_2$ , dann ist der Widerstand  $w$  der Säule gleich:

$$(1) \quad \frac{n_1}{n_2} - 1.$$

Bezeichnet nämlich  $e$  die electromotorische Kraft der Säule und  $W$  den Widerstand des Spiegelgalvanometers + dem Ballastwiderstand, so können wir die Stromstärke im Galvanometer im ersten Falle gleich:

$$(2) \quad i_1 = \frac{e}{W},$$

im zweiten Fall gleich:

$$(3) \quad i_2 = \frac{1}{W} \cdot \frac{e}{w+1} = \frac{i_1}{w+1}$$

setzen, woraus mit Rücksicht auf die Proportion:

$$i_1 : i_2 = n_1 : n_2$$

die Gleichung (1) hervorgeht.

Bei Säulen, deren electromotorische Kraft sehr veränderlich ist, beobachtet man den ersten Ausschlag  $p_1$ , resp.  $p_2$ . Aus den Beziehungen:

$$n_1 = \frac{k}{k+1} p_1 \quad \text{und} \quad n_2 = \frac{k}{k+1} p_2,$$

( $k$  bedeutet das Dämpfungsverhältniss) folgt:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{p_1}{p_2}$$

und somit:

$$(4) \quad w = \frac{p_1}{p_2} - 1$$

**XVI. Ueber die electromotorische Kraft des Selen;  
von S. Kalischer.**

Nur ungern sehe ich mich veranlasst, nochmals auf diesen Gegenstand zurückzukommen, zunächst weil Hr. Righi eine meiner Bemerkungen in diesen Annalen<sup>1)</sup> eigenthümlich missverstanden hat, als hätte ich gesagt, um sicher zu sein, dass Selenzellen auch ohne Einwirkung des Lichtes eine electromotorische Kraft besitzen, müssten sie im Dunkeln hergestellt werden.<sup>2)</sup> Eine solche Behauptung und demnach auch der Schluss, welchen Hr. Righi daraus zieht, lag mir natürlich vollkommen fern, ich habe vielmehr nur, mit Bezug auf die Mittheilungen des Hrn. Righi, auf die übrigens selbstverständliche Nothwendigkeit hingewiesen, die Selenzellen, ehe sie im belichteten Zustande beobachtet werden, im Dunkeln auf eine etwa vorhandene electromotorische Kraft zu prüfen.

Wenn ferner Hr. v. Uljanin, indem er meine Reclamation anerkennt, zugleich bemerkt, er habe deutlich gesagt, dass die von ihm angewandte Erwärmungsmethode nichts anderes ist, als die schon im Jahre 1877 von Siemens angegebene,<sup>3)</sup> so muss ich hervorheben, dass Hr. v. Uljanin diese „Erwärmungsmethode“ nur insofern anwendet, als er sich des von Hrn. Siemens benutzten Mediums, in dem das Selen erwärmt wird, nämlich des Paraffins, bedient. Dieser neben-sächliche Umstand kommt aber im vorliegenden Falle gar nicht in Betracht, die wirkliche und vollständige Erwärmungsmethode des Hrn. Siemens, d. h. die mehrere Stunden lang fortgesetzte Erwärmung auf 200 bis 210° liefert thatsächlich keine photoelectromotorisch wirksamen Präparate, und es kommt vielmehr und einzig und allein auf eine verhältnissmässig kurz dauernde Erwärmung bei einer unter 200° bleibenden Temperatur und entsprechende Abkühlung an.

1) Kalischer, Wied. Ann. 35. p. 398. 1888.

2) Righi, Wied. Ann. 36. p. 464. 1889.

3) v. Uljanin, Wied. Ann. 35. p. 836. 1888.